

309.026

A MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ
INTÉZETÉNEK

Közleményei



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

1. SZÁM × BUDAPEST, 1958

Kiadásért felelős az Akadémia Kiadó igazgatója

Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat, Budapest, V., Váci utca 78—80

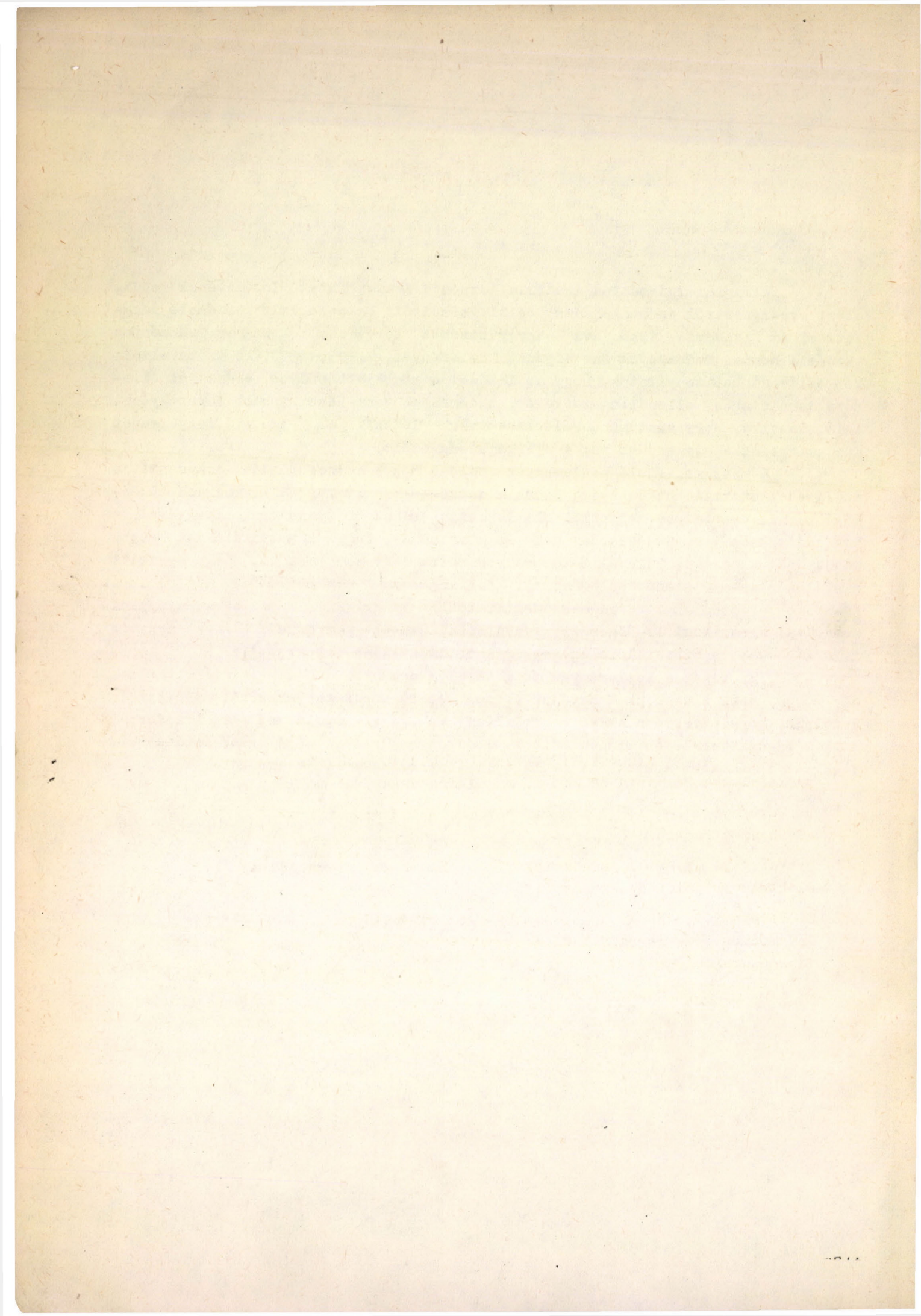
Felölös vezető: Heitter Imre

Táskaszám: 8—2744

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetének addig elért eredményeiről és munkájának célkitűzéseiről összefoglaló beszámoló hangzott el az Akadémia 1956. évi nagygyűlésének keretében (A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, 8,205,1957). Az azóta eltelt két esztendő bebizonyította, hogy az Intézet a közbejött súlyos események ellenére is életerős, ellenálló szervezet, tudományos termelése tovább terebélyesedett, annyira, hogy most már elérkezettnek látszik az ideje, hogy saját Közleményeinkkel jelenjünk meg a nyilvánosság előtt.

A most meginduló Közlemények célja, hogy összefoglalóan dokumentálja az Intézet szakmai munkásságát. Ennek a munkásságnak lényeges eredményei különböző hazai, de részben külföldi szaklapokban látnak folyamatosan napvilágot. A Közleményeknek természetszerűen nem az a feladata, hogy a publikálásnak ezt a módját megszüntetve, különálló tudományos fórum legyen, hanem az, hogy egyfelől a szétszórtnak megjelenő közleményeket folyamatosan regisztrálja, másfelől a fontosabb eredményeket rövid összefoglalásokban ismertesse. Módot kíván nyújtani ezenkívül arra, hogy az Intézet munkatársai kisebb horderejű vagy nagyobb lélegzetű kutatásokban elért szűkebb részeredményeiket itt írják le.

Igy tehát a Közlemények az Intézet tudományos életét kívánják tükrözni, oly módon, hogy olvasójuk lehetőleg átfogó és hű képet kapjon erről az életéről. Reméljük, hogy törekvéseinknek megfelelően, az így kialakuló kép igazolni fogja, hogy a magunk területén minden tőlünk telhetőt megteszünk népi demokráciánk felvirágoztatásának és nemzetközi megbecsültetésének nagy célja érdekében.



Tartalomjegyzék

	Oldal
Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében eddig	
elkészült disszertációk jegyzéke	6
közlemények jegyzéke	7
diplomamunkák jegyzéke	13
1) Fejes P.-Schay G.: N_2 adszorpciója és deszorpciója aktiv szénen	15
2) Király J.: Fémkatalizátorok felületének meghatározása	27
3) Fejes P.: Új módszer szorpció sebesség állandó nyomáson történő meghatározására	31
4) Dr. Náráay-Szabó I.: Összefüggés az üveg szerkezete és fizikai sajátságai között	35
5) Sasvári K.: Az $AlCl_3$ kristályszerkezetéről	59
6) Sasvári K.-Zalai A.: $\gamma-Al_2O_3$ katalizátorhordozó előállításáról és termikus kezeléséről	67
7) Szántó I.-Hardy Gy.: Vinilacetát polimerizációjának kinetikája és mechanizmusa diallilformál jelenlétében.	71
8) Nagy F.-Nyitrai I.-Móger D.: Egy fizikai-kémiai problémával kapcsolatos differenciálegyenlet megoldása hidrintegrátorral . .	77
9) Dr. Messmer A.-Pintér I.: Azido-vegyületek szintézise és reaktivitása I. Alkil, aralkil és aril-azidok reakciója fenilacetilénnel	89
10) Dr. Messmer A.-Mlinkó S.: Azido-vegyületek szintézise és reaktivitása II. Azid és acetil meghatározás egymás mellett . . .	97
11) Dr. Varsányi Gy.-Holly S.: Brómfluórbenzol izomerek infra- vörös spektrumáról	103
12) Dr. Varsányi Gy.-Holly S.-Szathmáry J.: Fenilazid vibrációs és elektronvibrációs spektrumáról	113
13) Dr. Varsányi Gy.-Holly S.-Szathmáry J.: Beszámoló az infravörös spektrográffal végzett szerkezetkutatási vizsgálatokról	121

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében
kidolgozott és a Tudományos Minősítő Bizottság által elfogadott
disszertációk jegyzéke

- 1) Oláh György: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata.
(Kandidátusi disszertáció) 1953.
- 2) Halász István: Adszorbensek és katalizátorok szerkezetének
vizsgálata gőzadszorpció módszerével.
(Kandidátusi disszertáció) 1954.
- 3) Pavláth Attila: Aromás vegyületek közvetlen magfluórozásának
vizsgálata. (Kandidátusi disszertáció) 1956.
- 4) Fejes Pál: Szorpció és szorpció sebesség mérése dinamikus
módszerrel. (Kandidátusi disszertáció) 1957.

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete
eddig megjelent közleményei

- 1) O.Dessewffy-G.Schay-P.Ször: Stress-strain relations in rubber blocks under compression, II.VII.3-4. 395.p. Acta Chimica Hungarica, 1955.
- 2) Dessewffy O.-Schay G.-Ször P.: Összenyomásnak alávetett gumitömbök feszültségének függése a tömb alakjától II. VI. 3-4. 255.p. Osztályközlemények, MTA 1955.
- 3) T.Erdey-Grúz-F.Nagy: Die Adsorption des Äthylens an in Wasser suspendierter Aktivkohle. Acta Chimica Hung.Tom.12.101 (1957). Magy.Kém.Folyóirat, 62 évf. 396 (1956).
- 4) Fejes P.-Schay G.: Nitrogén adszorpciója és deszorpciója aktív szénen. Acta Chimica 14. 439 (1958)
- 5) Fejes P.-Nagy F.-Schay G.: Hidrogén aktivált adszorpciójának vizsgálata dinamikus módszerrel nikkel katalizátorokon. Acta Chimica. (Közlés alatt)
- 6) Fejes P.-Schay G.: Megjegyzések a stacionárius adszorpció gázfrontok kérdéséhez. Acta Chim.Hung. (Közlés alatt)
- 7) Fejes P.-Kalló D.-Engelhard J.: Kiszénatomszámú szénhidrogének előállítás adszorpció célokra. Magy.Kém.Folyóirat (Közlés alatt)
- 8) Halász I.-Schay G.-Szőnyi: Gőzadszorpció és kondenzáció analógiájából levonható következtetések. MTA.VII. Osztályközlemények, 1955.
- 9) I.Halász-G. Schay-S.Szőnyi: Inferences from the Analogy between Adsorption and Condensation of Vapours. Acta Chimica 1955.
- 10) I.Halász-G. Schay: Vereinfachte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien, I. Isothermen von Stickstoff bei 90° C. Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie, 287, 242, (1956).
- 11) I.Halász-G.Schay-K.Wencke: Vereinfachte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien, II. Isothermen von n-Butan bei 0°C. Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie 287, 253,(1956).
- 12) Halász I.-Schay G.: Abszolut izotermák közös lefutásának kérdése. MTA Kém.Tud.Osztályközlemények és Acta Chimica. 14 315 (1958).
- 13) Hardy Gy.-Szita J.: Vinilészterek polimerizációjának iniciálási reakciója és annak vizsgálata a savgyök függvényében. Acta Chimica (1957.4-5 sz.).
- 14) A.I.Hegedüs-K.Sasvári-J.Neugebauer: Thermo- und röntgenanalytischer Beitrag zur Reduktion des Molybdäntrioxyds und zur Oxydation bzw. Nitrierung des Molybdäns. Z.ang.Chem. (Közlés alatt).
- 15) Király J.-Tétényi P.: Fémkatalizátorok felületének és aktivitásának meghatározása. Magy.Kém.Folyóirat (Közlés alatt).
- 16) Messmer A.-Váradi J.-Pintér I.: Halogénezés és ciklizáló dehidrogénezés tribrómfenolbrómmal. Acta Chimica (Közlés alatt).
- 17) Messmer A.-Mester L.: Mechanism of Aldothienic Acid Phenylhydrazide formation. Chem.and.Ind. 1957, 423.

- 18) Nagy Ferenc: Módosított Dubrovin-manométer alkalmazása manosztát kontakt manométereként. *Magy.Kém.Polyóirat*, 62, 313, (1956).
- 19) Nagy F.: Etilén abszorpciójának sebessége vízben. *Magy.Kém.Polyóirat*, 63, 165, (1957).
- 20) F.Nagy-G.Schay: Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wässerigen Suspensionen. *Acta Chimica* 14.421 (1958).
- 21) Nagy F.-Schay G.: Etilén oldódási sebessége különböző anyagok vizes szuszpenziójában. *Magy.Kém.Polyóirat*, 64. 81 (1958)
- 22) Dr.Náray-Szabó I.: Conductometric Analysis of Setting of Cement Pastes under Isothermic Conditions (Szuk Gézával). *Acta Technica*. (Közlés alatt.)
- 23) Dr.Náray-Szabó I.: Setting and Hardening of Hydraulic Substances. I. The Setting and Hardening of Gypsum (with G.Szuk). *Acta Technica*. (Közlés alatt.)
- 24) Dr.Náray-Szabó I.: Zusammenhang zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften des Glases. I.Mitteilung. *Acta Physica*. 8, 37-64 (1957).
- 25) Dr.Náray-I.Szabó: Structure and Density of Glass. *Nature* 181, 40 (1958).
- 26) Dr.Náray-Szabó I.: Dass II.Mitteilung; Das Sauerstoffionenvolumen in Silikatgläsern mit vier oder mehr Komponenten. *Acta Physica* (Közlés alatt).
- 27) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása I. Alifás fluórvegyületek új előállításmódja. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 3, 27, (1953). *Acta Chim.Hung.* 3, 191. (1953).
- 28) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása II. A 2-fluóretanol előállítása. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 3, 33, (1953). *Acta Chim.Hung.* 3, 199 (1953).
- 29) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása III. Fluórmetanol előállítása. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 3, 37 (1953). *Acta Chim.Hung.* 3, 203, (1953).
- 30) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása IV. Fluórmetilezés vizsgálata. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 3, 515, (1953). *Acta Chim.Hung.* 3, 425 (1953).
- 31) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása V. Fluóracetaldehid hidrát előállítása. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 3, 519 (1953). *Acta Chim.Hung.* 3, 431 (1953).
- 32) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása VI. A 2-fluóretanol néhány inszekticid hatású származékáról. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 4, 169 (1954). *Acta Chim.Hung.* 4, 89 (1954).
- 33) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása VII. Kén-tartalmú aromás fluórozott növényvédőszer. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 4, 211 (1954). *Acta Chim.Hung.* 4, 111 (1954).
- 34) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása VIII. Klórfluórmetánok előállítása. (Előzetes közl.) *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 4, 219 (1954). *Acta Chim.Hung.* 4, 119 (1954).
- 35) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása IX. Nitrofluórbenzolok monomolekuláris reakciója. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 5, 489 (1955). *Acta Chim. Hung.* 7, 65 (1955).
- 36) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása X. Nitrofluórbenzolok bimolekuláris redukciója. *MTA Kém.Tud.Oszt.Közl.* 5, 493 (1955). *Acta Chim.Hung.* 7, 71 (1955).

- 37) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása XI. Néhány aromás fluórszármazék előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 5, 505 (1955). Acta Chim. Hung. 7, 85 (1955).
- 38) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.-Varsányi Gy.: Szerves fluórvegyületek előállítása XII. Fluórbenzol nitrálása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 157 (1955). Acta Chim.Hung. 7, 431 (1955).
- 39) Oláh Gy.-Pavláth A.-Noszko H.L.-Herr F.: Szerves fluórvegyületek előállítása XIII. 2-fluóretiluretán származékok. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 169 (1955). Acta Chim. Hung. 7, 443 (1955).
- 40) Oláh Gy.-Pavláth A.-Hosszáng G.: Szerves fluórvegyületek előállítása XIV. Dialkilfluórfoszforsavészterek és dialkiltiofluorfoszforsavészterek előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 175 (1955). Acta Chim.Hung. 8, 41 (1955).
- 41) Oláh Gy.-Pavláth A.-Major Gy.: Szerves fluórvegyületek előállítása XV. Fluórecetsav származékok elbontási reakciói. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 181 (1955). Acta Chim.Hung. 7, 451 (1955).
- 42) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.-Herr F.: Szerves fluórvegyületek előállítása XVI. Fluórozott piribenzaminok előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 327 (1955). Acta Chim.Hung. 8, 157 (1955).
- 43) Oláh Gy.-Pavláth A.: Szerves fluórvegyületek előállítása XVII. 2-Fluóretilamin előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 6, 411 (1955). Acta Chim.Hung. 7 461 (1955).
- 44) Oláh Gy.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XIX. Formilezés formilfluoriddal. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 7, 219 (1956). Acta Chim.Hung. 10, 233 (1956).
- 45) Oláh Gy.-Kuhn I.-Beke I.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XX. Savfluoridok előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 7, 233 (1956). Chem.Ber. 89, 862 (1956).
- 46) Oláh Gy.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XXI. Fluóracetaldehid és alifás fluórmetilketonok előállítása. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 7, 481, (1956). Chem.Ber. 89, 864 (1956).
- 47) Oláh Gy.-Kuhn I.-Bruckner Gy.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XXII. Újabb 2-fluóretiluretán származékok előállítása. J.Org.Chem. 22, 978 (1957).
- 48) Oláh Gy.-Pavláth A.-Oláh Gy-né-Herr F.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XXIII. Helyi érzéstelenítő hatású fluórtartalmú aromás észterek előállítása. J.Org.Chem. 22, 879 (1957).
- 49) Oláh Gy.-Pavláth A.-Varsányi Gy.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XXIV. A fluórbenzol halogénezése. J.Chem.Soc. 1957, 1823.
- 50) Oláh Gy.-Kuhn I.: Szerves fluórvegyületek előállítása és vizsgálata XXV. A fluórhangyasavas észterek előállítása és hozzászólás az alkilfluoridok egy között új előállításmódjához. J.Org.Chem. 21, 1319 (1956).
- 51) Oláh Gy.-Oswald E.: Alkilklorfluórtiofoszfátok, dialkilfluórtiofoszfátok előállítása foszfortiodikloridfluoridból. Annalen der Chemie 602, 118 (1957).
- 52) Oláh Gy.-Oswald E.-Mlinko S.: Amidoklórfluórtiofoszfátok, amidofluórtiofoszfátsavas alkilészterek és diamidofluórtiofoszfátok előállítása. Annalen der Chemie 602, 123 (1957).
- 53) Oláh Gy.-Kuhn I.: Aromás szubsztitúció I. Savfluoridok bortrifluoridok jelenlétében végbemenő acilezési reakciójáról, beleértve a formilfluoridos formilezést. Chem.Ber. 89, 866 (1956).
- 54) Oláh Gy.-Kuhn I.-Mlinkó S.: Aromás szubsztitúció II. Aromás vegyületek

- nitralása nitronium tetrafluoroboráttal és egyéb stabilis nitronium-sókkal. J.Chem.Soc. 1956, 1257.
- 55) Oláh Gy.-Kuhn I.-Oláh Gy.-né: Aromás szubsztitúció III. Aromás vegyületek alkilezése alkilfluoridok bortrifluoridkatalizálta reakciójával. J.Chem.Soc. 1957, 2174.
 - 56) Oláh Gy.-Kuhn I.: Nitrilborofluorid mint új nitráló ágens. Chem. and Ind. 1956, 98.
 - 57) Oláh Gy.-Kuhn I.: Az elektrofil aromás szubsztitúciós reakciók közbelső kation komplexeinek izolálása és felhasználása szubsztitúciós ágensként. Naturwiss. 43, 59 (1956).
 - 58) Oláh Gy.-Kuhn I.-Pavláth A.: A metilbenzolok stabilis BF_3HF komplexeinek izolálása; a közbelső Friedel-Crafts komplexek óniumsó (σ -komplex) szerkezetéről. Nature 178, 693 (1956).
 - 59) Oláh Gy.-Kuhn I.: A metilbenzolok stabilis BF_3 -alkilfluorid, valamint BF_3 -formilfluorid komplexeinek izolálása; a Friedel-Crafts típusú alkilezés és formilezés mechanizmusáról. Nature 178, 1344 (1956).
 - 60) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.-Varsányi Gy.: Adatok az aromás szubsztitúció elméletéhez. A homeopoláris kötés elmélete. Akad.Verlag, Berlin, S. 79-94.
 - 61) Oláh Gy.-Kuhn I.: Adatok a Friedel-Crafts reakciók elméletéhez. II. Magyar Vegyészkongresszus anyaga. (Közlés alatt.)
 - 62) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.: Ezüstborofluorid mint az elektrofil aromás szubsztitúciós reakciók új hatásos katalizátora. Chem. and Ind. 50, (1957).
 - 63) Oláh Gy.-Kuhn I.: Deuterimfluorid egyszerű laboratóriumi előállítása. Zeitschr.f.anorg.u.allg.Chem. 287, 282, (1956).
 - 64) Oláh Gy.-Noszkó H.L.-Kuhn I.-Szelke M.: Nitrozaminok, alkilnitritek és alkilnitrátok előállítása nitrozil- ill. nitrilborofluoridból. Chem.Ber. 89, 2374 (1956).
 - 65) Oláh Gy.-: Az elektrofil aromás szubsztitúciós reakciók kationreaktánsai és az aromás gyűrű között végbemenő reakció aktus közbelső komplexeinek vizsgálata. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 9, 113 (1957).
 - 66) Oláh Gy.-Pavláth A.-Kuhn I.-Oláh Gy.-né-Noszkó H.L.: Toluol elektrofil deuteriumozásának vizsgálata $\text{BF}_3 + \text{BF}_3$ -dal. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 9, 39 (1957).
 - 67) Oláh Gy.-Kuhn I.: Aminok formilfluoridos N-formilezéséről. Chem.Ber. 89, 2211 (1956).
 - 68) Oláh Gy.: Az alifás fluorvegyületek kémiájának újabb eredményei. A DDR Kémiai Társasága 1954.évi Nagygyűlésének napijelentése, 162.old. Angew.Chem.67, 212, (1955).
 - 69) Oláh Gy.-Pavláth A.: A fluortartalmu növényvédőszerké kémiájának újabb eredményei. Chemische Technik 7, 204, (1955).
 - 70) Oláh Gy.: Adatok az aromás szubsztitúciós reakciók elméletéhez. A DDR Kémiai Társaságának Közleménye, 4, 3.füzet. (1956).
 - 71) Pavláth A.-Oláh Gy.: Szerves fluorvegyületek előállítása XVIII. Néhány új di- és trihalogén-fluórbenzol előállítása Balz-Schiemann reakcióval. MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 7, 213 (1956). Acta Chim.Hung. 10, 227 (1956).
 - 72) Pavláth A.-Oláh Gy.: Reakciósebességi vizsgálatok a halogénbenzol-sorban. II. Magyar Vegyészkongresszus anyaga, (Közlés alatt).
 - 73) I.Palócz-F.Nagy: Stabilität des Harns und "Wasserüberschuss". Acta Medica, Tom. 8, 119 (1955).

- 74) I. Palócz-F. Nagy: Experimente mit der künstlichen Niere. Acta Medica, Tom. 8. 105 (1955).
- 75) Á. Petheő-G. Schay: Mathematische Diskussion der Anwendung des Hess'schen Satzes. Acta Chimica IV. 1. (1954).
- 76) K. Sasvári: On the construction of the lattice of ionic crystals from the view point of close packing. Acta Physica 8, 245 (1957).
- 77) Schay G.-Székely: Gázadszorpció mérések áramló rendszerekben. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. IV. (1954).
- 78) G. Schay-P. Szőr: Derivation of the distribution of retardation times on the basis of the empirical linear relation between \log and $\log m$ and its connection with deformation at constant stress Acta Chimica Hung. (1955), 115 p.
- 79) Schay G.-Szőr P.: Kaucsukyszerű nagymolekulájú polimerek viskoelasztikus viselkedése V. A késleltetési időspektrum a $\log - \log M$ tapasztalati képlet figyelembevételével, valamint összefüggése a deformációval állandó feszültség alatt. VI. 3-4. (1955), MTA Kém. Tud. Oszt. Közl.
- 80) G. Schay: Théorie de l'adsorption physique des gaz du type Langmuir 53, 691 Journal de Chimie Physique 53, 691, (1956).
- 81) Schay G.: A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetének eddigi eredményei és további célkitűzései. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 8. kötet, 2-3 számából (1957).
- 82) Schay G.-Fejes P.-Halász I.-Király J.: Adszorpció izotermák meghatározása frontális gázkromatográfiával. Magy. Kém. Folyóirat 63 évf. 143 (1957). 4-5 sz. Acta Chim. Tom. 11. 381 (1957)
- 83) Schay G.-Nagy F.-Király J.-Halász I.: Hidrosztatikai adszorpció mérleg használata gázok (gőzök) adszorpciójának mérésére. Magy. Kém. Folyóirat 63, 14 (1957). I. sz.
- 84) G. Schay-G. Varsányi-F. Billes: Isotermal Vapour-Liquide Phase Diagrams Determined Statically Means of Spectroscopic Analysis. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, Chemisches Ingenieuresen Vol. 1. No. 2. (1957).
- 85) G. Schay-P. Fejes-I. Halász-J. Király: Determination of Adsorption isotherms by frontal gas chromatography. Acta Chimica. 11. 381. (1957).
- 86) G. Schay-P. Fejes-J. Szathmáry: Studies on the Adsorption of Gas Mixtures, I: Statistical Theory of Physical Adsorption of the Langmuir-type in Multicomponent Systems. Acta Chimica Hung. Tom 12. 299, (1957).
- 87) G. Schay-G. Székely-P. Fejes: Determination of Adsorption Isotherms of Gases by Frontal Chromatography. Acta Chim. Sinica 1957, 421.
- 88) Tüdős F.-N. I. Szmírnov: A termikus styrol polimerizáció inhibitálásának kinetikája I. Az egy lépésben lezajló inhibíció kinetikája. Acta Chim. Hung. (Közlés alatt.)
- 89) Tüdős F.-N. I. Szmírnov: A termikus styrol polimerizáció inhibitálásának kinetikája II. A kétlépcsős inhibíció mechanizmusa. Acta Chim. Hung. (Közlés alatt.)
- 90) Tüdős F.-N. I. Szmírnov: A termikus styrol polimerizáció inhibitálásának kinetikája III. Az inhibitor kopolimerizációjának kinetikája. Acta Chim. Hung. (Közlés alatt.)
- 91) Tüdős F.-Fürst V.: A termikus styrol polimerizáció inhibitálásának kinetikája IV. A chinonokkal inhibitált termikus styrol polimerizációja. Acta Chim. Hung. (Közlés alatt.)

- 92) Tüdös F.-Fürest V.: A termikus styrol polimerizáció inhibitálásának kinetikája V. Stabilis szabad gyökök hatásmechanizmusa. Acta Chim. Hung. (Közlés alatt.)
- 93) Varsányi Gy.-Oláh Gy.-Pavláth A.: Klórfluór és brómfluórbenzol izomerek egymás melletti meghatározása. J.Chem.Soc. (Közlés alatt.)
- 94) Gy.Varsányi: Analysis of the near ultraviolet absorption spectra of para-, meta-, and ortho-chlorofluorobenzene vapours. Acta Chim.Hung. (Közlés alatt.)
- 95) Gy.Varsányi: Analytic Use of Ultraviolet Absorption Spectra of Saturated Vapour Mixtures. Acta Chim.Hung. (Közlés alatt.)
- 96) Gy.Varsányi: Analysis of the near ultraviolet absorption spectra of 1,3- and 1,4- deuterofluorobenzene isomers. Acta Chim.Hung. (Közlés alatt.)

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében
kidolgozott diplomamunkák jegyzéke

- 1) Noszkó H. László: Néhány új 2-fluoretiluretán származék előállítása és vizsgálata. (1954).
- 2) Hosszáng Géza: Dialkilfluorfoszforsav észterek és dialkiltiofluorfoszforsav észterek előállítása. (1954).
- 3) Mayer Rudolf: A savrészben halogénezett vinilacetátok polimerizációkinetikája. (1955).
- 4) Pásztó Péter: Benzol halogénezett származékai mint láncátvivő ágenszek vinilacetát polimerizációjában. (1955).
- 5) Bollyki László: Fémacetilacetónátok vizsgálata stírol polimerizációjában. (1956).
- 6) K. Bruckner Györgyi: Ujabb 2-fluoretiluretán származékok előállítása. (1956).
- 7) Krajcsóvics István: Néhány új tiofoszforsavészter származék előállítása és vizsgálata. (1956).
- 8) M. Ágoston Júlia: Néhány új 2-fluoretiltioüretán származék szintézise és vizsgálata. (1956).
- 9) Spiegel Vilmos: Vinilszalicilát szintézise. (1956).
- 10) Sengler Vilmos: Térhálós polivinilacetát szintézise és a nyert termék vizsgálata. (1957).
- 11) Kriza Judit: Diallilformál jelenlétében végbemenő gyökös vinilacetát polimerizáció kinetikája. (1957).
- 12) Cseh Tibor: Vinilacetát telomerizációja röntgensugárzásos iniciálással. (1958).
- 13) T. Feuer Helga: Vinilacetát polimerizációjának kinetikája egyes heterociklikus vegyületek jelenlétében. (1958).
- 14) Nyitrai Károly: Tetrahidrofuránkarbonsav vinilészterének előállítása és furánkarbonsavszármazékok gyökös vinilpolimerizációra kifejtett hatásának vizsgálata. (1958).

Adszorpció és katalitikus Osztály közleményei

Vezető: Fejes Pál
a kém. tud. kandidátusa

NITROGÉN ADSZORPCIÓJA ÉS DESZORPCIÓJA AKTIV SZÉZEN

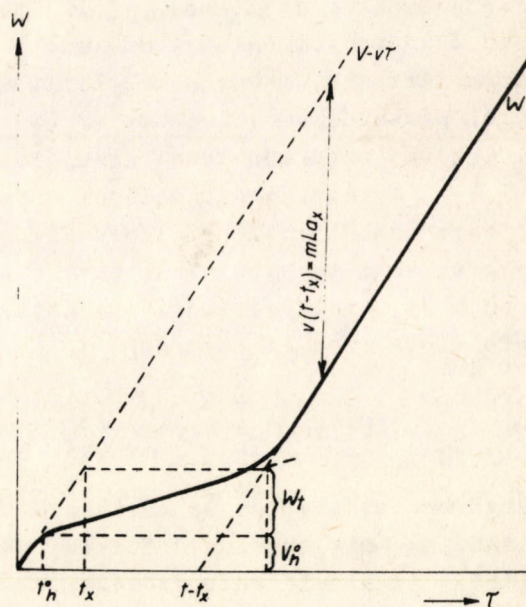
Fejes Pál és Schay Géza

Korábbi dolgozatokban (1,2,3,4) beszámoltunk egyfelől arról, hogy adszorpció izotermákat igen megbízhatóan fel lehet venni a frontális gáz-kromatográfia módszerével, ha rövid adszorboszloppal dolgozunk, amelyben a gázáram nyomásesése elhanyagolható és az áramlás sebessége elég kicsi ahhoz, hogy az adszorpció egyensúly gyakorlatilag be tudjon állni, másfelől arról, hogy a módszer igen megbízhatóvá és egyszerűvé válik, ha az adszorpció előrehaladását az oszlopban és a kromatográfias front kibukkanását az oszlop végén jelentkező áramlási sebesség változásának mérésével követjük. A kiáramló gáz-térfogat időbeli alakulását az 1. (elvi) ábra mutatja, amelyen a V egyenes az oszlopba betáplált gáztérfogat a τ idő függvényében, a W törtvonal pedig az ugyanakkor kiáramló térfogat. Mint a (4) közleményben részletesen kifejtettük, az adszorptívumot iners vívgáz mellett x térfogattörtben tartalmazó betáplálásból az egész oszlopon adszorbeált mennyiséget a következő kifejezés adja meg:

$$v(t - t_x) = mLa_x \quad (1)$$

ahol v a betáplálás térfogati sebessége, t és t_x az ábrából leolvasható jellemző időpontok, m az oszlop egységnyi hosszában foglalt adszorbens tömege, L az oszlop hossza, a_x pedig az adszorbens egységnyi tömegén x koncentrációval egyensúlyban adszorbeált mennyiség (gáz-térfogatban mérve). Az ábrából közvetlenül látszik, hogy (1) baloldala egyenlő a V és W ordinátakülönbségével W -nek az adszorpció befejeződése utáni, V -vel párhuzamos egyenes szakaszán.

A (4) közleményben az (1) összefüggést éles front feltételezésével vezettük le, és csak vázoltuk annak bizonyítását, hogy diffúz frontalak esetében is érvényesnek kell maradnia. Szigorúan ez a következőképpen mutatható ki. Legyen az oszlophossz szerinti koordináta z , és az adszorptívum koncentrációja valami-



1. ábra.

lyen z keresztmetszetben és τ időpontban $\xi(z, \tau)$, amely ξ változásának határai 0 és x lehetnek. Feltesszük, hogy a kísérlet megkezdése előtt, tehát a $\tau = 0$ időpontig az adszorbens előtti V_h^0 holtter, valamint az adszorbensoszlop sL tulajdonképpeni holttere tiszta iners gázzal voltak töltve. Akkor bármely olyan időpontra, amelyben a betáplált elegy már túljutott a teljes V_h^0 holtteren (vagyis az 1. ábra szerinti t_h^0 időpont után), a következő anyagmérlegeket lehet felírni:

A vivőgázra:

$$V_h^0 + sL + v\tau(1-x) = V_h^0(1-x) + s \int_0^L [1 - \xi(z, \tau)] dz + \int_0^\tau w(L, \tau) [1 - \xi(L, \tau)] d\tau \quad (2)$$

Az adszorptívumra:

$$v\tau x = V_h^0 x + m \int_0^L a(z, \tau) dz + s \int_0^L \xi(z, \tau) dz + \int_0^\tau w(L, \tau) \xi(L, \tau) d\tau \quad (3)$$

A (2) és (3) egyenleteket összeadva a teljes anyagmérleg:

$$m \int_0^L a(z, \tau) dz = v\tau - \int_0^\tau w(L, \tau) d\tau = V(\tau) - W(\tau) \quad (4)$$

anol s az oszlop egységnyi hosszára eső holtter (így tehát sL a teljes adszorbensoszlopnak a holttere), $w(L, \tau)$ pedig a mindenkor kiáramlási sebesség. Ha olyan τ időpontot választunk, amely már a W görbe áttörés utáni egyenes szakához tartozik, akkor a baloldali integrál az $mL a_x$ teljes adszorbeált mennyiséggel egyenlő, amivel tehát az (1) összefüggés helyességét igazoltuk, függetlenül a kromatográfiás front alakjától.

A fenti megfontolások adszorpció esetére vonatkoznak.

Teljesen hasonlóan lehet okoskodni akkor is, ha az oszlop előzőleg az x móltörtű eleggyel volt egyensúlyban, és a $\tau = 0$ időpontban a tiszta vivőgáz áramára váltunk át, amellyel most tehát az adszorbátumot eluáljuk az oszlopból. A (4) megfelelője erre az esetre:

$$m \left[a_x L - \int_0^L a(z, \tau) dz \right] = \int_0^\tau w(L, \tau) d\tau - v\tau = W(\tau) - V(\tau) \quad (5)$$

a W görbe tehát ebben az esetben a betáplálás V egyenese fölé emelkedik, vagyis mindaddig, amíg az elució folyik, a kiáramlás sebessége nagyobb mint a betáplálása. Az elució befejeződése után a két sebesség azonossá, vagyis a V és W ebben az esetben is párhuzamossá válik, és különbségük ezen a területen megint csak a teljes $m a_x L$ adszorbeált mennyiséggel egyenlő (feltéve, hogy a vivőgázzal az adszorptívum teljesen eluálható, l. alább).

Kísérleti eljárás

A leírt módszerrel nitrogén adszorpció izotermáit határoztuk meg, "Nuxit-A" jelzésű cinkkloriddal aktivált szénen, 20, 40 és 60 °C-on. A szén 2-3 mm hosszú 0,8-1 mm átmérőjű hengerkékből állt; fajlagos felülete 880 m²/g (nitrogén -183 °C-os adszorpció izotermájából számítva B.E.T. szerint). Az U-cső alakú adszorpció edényünk 8,78 g szenet tartalmazott, amelyet az adszorpció

kísérletek előtt tisztításnak vetettünk alá oly módon, hogy 200 C°-os olajfürdőbe merítve 3 órán keresztül kétfokozatú rotációs szivattyúval szivattuk. Minthogy ezt a műveletet magán az adszorpciós készüléken végeztük, nem állt módunkban a tisztításkor bekövetkező súlyvesztéséget utólag ellenőrizni. Ezt a veszteséget azonos előkezelés mellett külön előkísérletben állapítottuk meg, és 15,2 %-nak találtuk. Ezen az alapon adszorpciós kísérleteink kiszámításakor a szén súlyát 7,43 g-nak vettük. A tisztítás befejeztével az evakuált adszorbens-edényt tiszta H₂-gázzal töltöttük meg, majd adott időpontban megindítottuk a kívánt N₂-tartalmú hidrogénáramot, és az adszorbens edény után kapcsolt szappanhártyás mérő segítségével (10 sec-ként történő leolvasással) felvettük a W(T) görbét.

Az adszorpciós kísérlet befejeződése után tiszta hidrogén áramára váltottunk át és teljesen hasonló módon vettük fel az eluciós W(T) görbét. Az alkalmazott áramlási sebességek mellett egy-egy görbét 10-15 percnyi időtartamon át követtünk, mérünk mintegy 150 ml térfogatának megfelelően. Annak ellenére, hogy az eluciós W(T) görbék ilyen megfigyelési idő alatt messze a kísérleti hibák határain belül kiegyenesedtek, mégis azt tapasztaltuk, hogy a W-V különbségből számított eluált mennyiség csak kereken 75 %-át tette ki (függetlenül az \bar{x} koncentrációtól) az adszorpciós kísérletben kapott teljes mennyiségnek. Azt tapasztaltuk, hogy az adszorbensen maradt 25 % még hosszabb ideig tartó elucióval sem volt eltávolítható, noha mennyisége (újbolí adszorpciós kísérlet tanúsága szerint) igen lassan csökkent. Ezt a tényt azzal kell magyaráznunk, hogy az adszorbens nagyobb aktivitású helyein adszorbeált nitrogén jóval erősebben van kötve, és a deszorpciójához szükséges aktiválási energia túl nagy ahhoz, hogy a deszorpció jól mérhető sebességgel be tudjon következni. Ezt a magyarázatot alátámasztják olyan kísérleteink, amelyeket megelőzően az adszorbenst nem a fent leírt módon tisztítottuk, hanem légszáraz állapotában (mikor is viszonylag jelentős mennyiségű vizgőzt tart megkötvén) több órán keresztül csak hidrogént áramoltattunk rajta keresztül, az utána következő mérés hőmérsékletén. Az ilyen körülmények között észlelt adszorbeált nitrogénmennyiségek csak kb. egyharmadát tették ki annak, amit a kihevitett adszorbensen mértünk, viszont hidrogénnel teljes mértékben eluálhatók voltak.

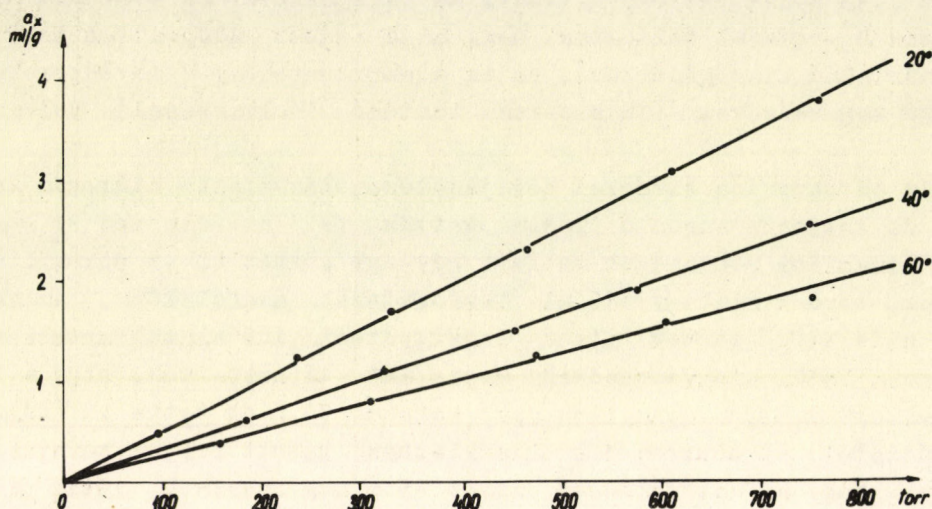
A tökéletlen elucióra való tekintettel újabb, más \bar{x} térfogattörthöz tartozó izotermapont felvételéhez mindig meg kellett ismételniünk a vákuum alatt történő kihevitést. Meg kell azonban jegyezni, hogy erre csak azért volt szükség, mert minden alkalommal elvégeztük az eluciós kísérletet is. Ha csak az adszorpciós izotermák meghatározása lett volna a célunk, akkor egy kisebb x_1 koncentrációval történt meghatározás után azonnal, - elució közbeiktatása nélkül - átválthattunk volna egy nagyobb x_2 koncentrációjú gázáramra, és ekkor a (4) egyenlet alapján az ekkor észlelt V-W különbség közvetlenül a többletadszorpciót adta volna meg.

A szappanhártyás mérőn észlelt görbéken alapuló számításokhoz meg kell még jegyeznünk, hogy a mérőt mindenkor 20 C°-on tartottuk, tehát minden térfogatot ilyen hőmérsékletű gáztérfogatban mértünk, mégpedig a mindenkori légnyomáson. Az ad- és deszorbeált mennyiségeket a szokásnak megfelelően normál ml-ekben adjuk meg, a (3) - (5) anyagmérlegekbe viszont a 20°-os és a mindenkori légnyomásnak megfelelő térfogatokban megadott értékeket kell helyettesíteni.

Kísérleti eredmények és diszkussziójuk

I. Az adszorpciós izotermák

A nitrogénnek a leírt módszerrel meghatározott adszorpciós izotermáit, a kísérleti pontok bejelölésével, a 2. ábra mutatja. A számszerű adatokat az 1.



2. ábra

táblázat is tartalmazza. Az ábrából látható, hogy az izotermák a mérési pontosság határán belül lineárisak, és a táblázat 4. oszlopából is megítélhető a a_x/x állandósága. Az eluciós kísérletekkel kapcsolatban már említett eredményünk szerint az adszorbeált mennyiségeknek mintegy negyed része az adszorbens aktívabb helyein erősebben kötődik meg, mint a zöme. Tekintettel arra, hogy méréseink a nitrogénnek szobahőmérsékletre extrapolált gőznyomásához képest rendkívül kicsiny parciális nyomásokon történtek, feltehető, hogy az adszorpció Langmuir-területén és ennek is első lineáris szakaszán mozgunk. Ha ez az erősebb adszorpciós helyekre nézve is fennáll, akkor érthető, hogy az eredő izotermák is lineárisak. Tegyük fel egyszerűség kedvéért csak kétféle erősségű helyet, amelyekhez tartozó részizotermák kezdeti iránytangense k_1 és k_2 . Ekkor az adszorbeált részmennyiségek $a_1 = k_1 x$ és $a_2 = k_2 x$, amiből nyilvánvaló, hogy $a_1/a_2 = k_1/k_2$ viszony független az x koncentrációtól. Ezzel érthetővé válik, hogy eluciós kísérleteinkben mindig ugyanakkora hányad maradt az adszorbensen, függetlenül a koncentrációtól.

A kísérleti pontokból megítélhető az alkalmazott mérési módszer nagy érzékenysége: a legkisebb mért összes adszorbeált gázmennyiség kerekén 3 ml, amit a szokásos volumetrikus berendezésekkel is igen nehéz megbízhatóan megállapítani, és még ezek is jól illeszkednek a kiegyenlített egyenesekhez.

A kiegyenlített egyenesekből, az izoszter pontok módszerével számítható adszorpciós hő (Q_d) a 20 és 40°C-os izotermákból -3300 kal/mól, a 40 és 60°C-os izotermákból pedig -3190 kal/mól-nak adódik.

A korábban már említett, légszáraz szénen végzett mérések eredménye a következő volt: 750 torr nyomáson 20°C-on 1,05, 40°C-on pedig 0,9 n-ml/g. Az így kezelt szénen nem végeztünk több mérést, de ha feltesszük, hogy az izotermák

1. táblázat

	P_{N_2} torr	x -	a_x ml,20°	a_x/x ml,20°	a_x n-ml/g	v ml/sec	w ml/sec	$\frac{v-w}{v}$	$\frac{a_x v}{v-w}$	$\frac{g}{v-w}$ ml/g	D_x/mL n-ml/g	$k \cdot 10^3$ sec ⁻¹
20 C°	759,1	1,000	4,06	4,06	3,78	0,214	0,069	0,678	5,98	1,92	2,85	6,5
	609,4	0,802	3,31	4,12	3,08	0,121	0,052	0,571	5,80	1,68	2,31	6,5
	464,0	0,612	2,53	4,13	2,32	0,123	0,069	0,439	5,76	1,63	1,63	6,4
	330,4	0,436	1,78	4,08	1,65	0,242	0,167	0,310	5,74	1,66	1,37	6,2
	235,1	0,312	1,32	4,23	1,22	0,256	0,197	0,230	5,74	1,51	0,94	5,8
	95,4	0,126	0,51	4,04	0,47	0,292	0,266	0,089	5,74	1,70	0,41	-
40 C°	755,0	1,000	2,75	2,75	2,55	0,208	0,084	0,596	4,61	1,86	1,89	8,9
	577,0	0,764	2,07	2,71	1,92	0,217	0,113	0,479	4,32	1,61	1,50	9,0
	450,1	0,597	1,64	2,75	1,52	0,228	0,145	0,364	4,51	1,76	1,18	8,9
	321,7	0,426	1,18	2,77	1,10	0,236	0,173	0,267	4,42	1,65	0,84	-
	182,9	0,241	0,67	2,78	0,63	0,269	0,229	0,149	4,49	1,71	0,41	-
60 C°	756,8	1,000	1,98	1,98	1,83	0,229	0,107	0,533	3,72	1,74	1,42	12,0
	604,2	0,798	1,70	2,13	1,57	0,214	0,118	0,448	3,79	1,66	1,24	11,0
	471,7	0,624	1,35	2,16	1,26	0,219	0,139	0,365	3,70	1,54	0,92	11,0
	309,5	0,409	0,87	2,13	0,81	0,230	0,176	0,235	3,70	1,57	0,63	-
	155,1	0,205	0,46	2,24	0,42	0,241	0,211	0,124	3,71	1,49	0,31	-

K.é.: 1,66

ebben az esetben is lineárisak (vagyis ezen a két mérési ponton és a 0,0 ponton keresztül egy-egy egyenest húzunk), akkor ezekből az adszorpciós hőre kb. -1600 kal/mól adódik. Minthogy a sokkal kisebb nitrogénadszorpció magyarázatát vizsgál jelenlétében látjuk, a kisebb adszorpciós hő is érthető, mivel a vizgőz bizonyára elsősorban az aktívabb felületrészeket foglalja el.

II. Az adszorpciós front előrehaladása az oszlopban

Az 1. ábra szerinti t_h^0 és t időpontok között hosszú szakaszon a $w(L,T)$ -kiáramlási sebesség állandó, ami az adszorpciós front előrehaladásával kapcsolatos. A W -nek t_h^0 és t környékén mutatkozó görbülete azzal függ össze, hogy a front nem éles, és így be- és kilépése fokozatosan következik be. A belépéskor jelentkező elhúzódnás nem az adszorpcióra jellemző, hanem onnan származik, hogy némi keveredés diffúzió útján elkerülhetetlen annak ellenére, hogy az adszorbensoszlop kezdete előtti V_h^0 holtteret lehetőleg kicsire méreteztük (kapilláris vezeték) és ügyeltünk arra, hogy ezen át az áramlás lamináris legyen. A front kibukkanásával kapcsolatos elhúzódnás általában jóval nagyobb a belépésnél jelentkezőnél és bár ez a további szélesedés részben ugyancsak diffúzió hatására vezethető vissza, nagyobb részt magának az adszorpciós frontnak a széthúzódnásával függ össze. Arra nézve, hogy a front alakja az oszlopban stacionárius-e, méréseink - mivel nem dolgoztunk változó oszlophosszakkal - nem nyújtanak felvilágosítást. Az állandó kiáramlási sebesség alapján azonban bizonyos következtetéseket le lehet vonni. Evégből induljunk ki a (4) egyenletből. Defináljunk egy l_a frontkoordinátát a következő összefüggéssel:

$$m \int_0^L a(z,T) dz = m a_{x_a} l_a \quad (6)$$

Nyilvánvaló, hogy l_a az adszorpciós front "súlypontjának" a koordinátája. Legyen a front előrehaladása közben állandó kiáramlási sebesség w , akkor az ebbe a szakaszba eső időkre (4) a következőképpen írható:

$$ma_x l_a = (v - w)\tau \quad (7)$$

vagy differenciális alakban:

$$w = v - ma_x c_a \quad (8)$$

ahol:

$$c_a = \frac{dl_a}{d\tau} \quad (9)$$

az adszorpciós front lineáris haladási sebessége.

Hasonlóan l_a -hoz a gáztérre nézve is definiálhatunk egy l_g frontkoordinátát a következő összefüggéssel:

$$s \int_0^L \xi(z, \tau) dz = s l_g \quad (10)$$

A w tapasztalati állandóságából következik, hogy ennek az l_g koordinátának a

$$c_g = \frac{dl_g}{d\tau} \quad (11)$$

haladási sebessége is állandó. Semmi bizonyítékunk nincs ugyan arra nézve, hogy az l_a és l_g koordináták azonosak-e, azonban minden okunk megvan annak a feltevésére, hogy előrehaladási sebességük azonos, vagyis:

$$c_a = c_g \quad (12)$$

Ennek a feltevésnek az ellenkezője ugyanis azt jelentené, hogy az adszorpciós front és a gázfront folyamatosan elszakadnak egymástól, ami legalábbis igen valószínűtlen. Megjegyezzük, hogy a frontok súlypontjának állandó haladási sebessége nem bizonyítja még azt, hogy a frontalak is változatlan az előrehaladás közben.

Amíg a front ki nem bukkant az oszlopból, addig $\xi(L, \tau) = 0$, és így a (3) egyenletből, a (12) feltevéssel együtt következik:

$$c_a = c_g = \frac{vx}{ma_x + sx} \quad (13)$$

és ezt az értéket (8)-ba helyettesítve:

$$w = v \left[1 - \frac{\frac{a_x}{x}}{\frac{s}{m} + \frac{a_x}{x}} \right] \quad (14)$$

Tekintettel arra, hogy az izotermákat kísérletileg lineárisaknak találtuk, $a_x/x = \text{konst.}$, nem függ x -től. Így tehát (14) alapján kiszámítható a w kiáramlási sebesség, ha még ismerjük az s/m hányadost, a fajlagos holtterfogatot. Megfordítva, a mért w értékekből ez a hányados kiszámítható, és ha (12) feltevésünk helyes, akkor erre nézve minden egyéni kísérletből azonos értéknek kell kiadódni. Az I. táblázatban (14) helyességének ellenőrzésére kissé más módot is választottunk. A (14) egyenlet átrendezésével ugyanis

$$\frac{\frac{a_x v}{v - w}}{\frac{s}{m} + \frac{a_x}{x}} = \text{konst.} \quad (15)$$

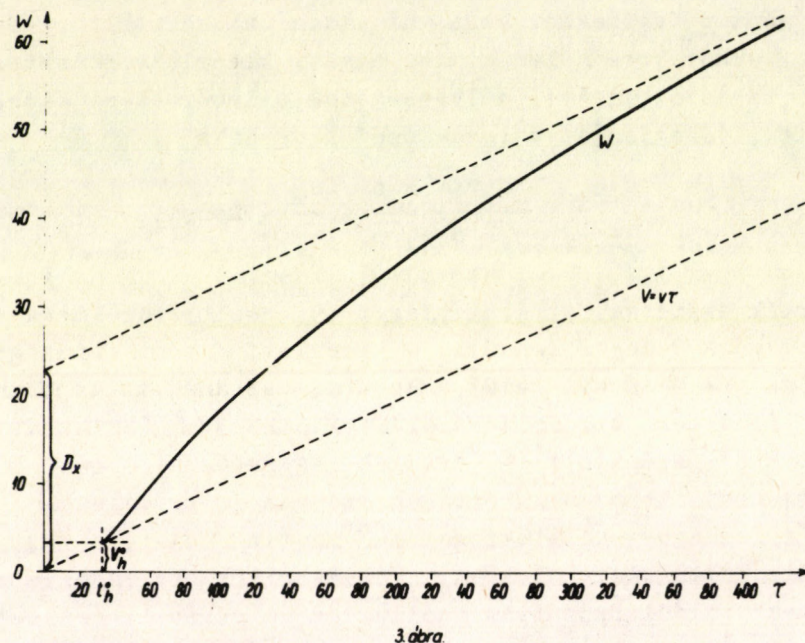
lineáris izotermák esetében. Az I. táblázat 9. oszlopából látható, hogy a (15) kifejezés állandósága valóban fennáll, a kísérleti pontatlanságokból származó rendszertelen szórás határain belül. Ezt az eredményt az önmagában is igen valószínű (12) feltevés bizonyítékának tekinthetjük. Valamivel rosszabb az egyes kísérletekből számított $\frac{s}{m}$ értékek egyezése, (10 oszlop), ami nyilván onnan származik, hogy itt az a_x/x értékek szórása is érvényesül.

Az s/m fajlagos holtterfogatnak fentiek alapján kiszámított középértéke 1,66 ml/g. Külön kísérletekben, volumetrikus berendezésben megmértük a használt "Nuxit-A" valódi fajsúlyát hélium segítségével, és ezt 2,18 g/ml-nek találtuk. Lehetőleg ugyanolyan tömörítési fok mellett, mint amilyenell az adszorpciós kísérleteinket végeztük, meghatároztuk a térfogatsúlyát is, amely tisztítatlan állapotban 0,567 g/ml-nek adódott. Ezekből az adatokból - figyelembe véve a már említett 15,2 %-nyi tisztítási veszteséget - a fajlagos holtterfogatra 1,59 ml/g adódik, ami igen jól egyezik a (14) összefüggés alapján számítottal, különösen ha tekintetbe vesszük, hogy a 2,18 g/ml valódi fajsúlyt tisztítatlan szénen mértük.

III. Eluciós kísérletek; a deszorpció sebessége

Az eluciós kísérletekkel kapcsolatban közvetlenül szembeszökik, hogy ezek $W(T)$ görbéi egészen más jellegűek, mint adszorpció esetén, amint ez a tipikus 3. ábrából látható: a t_h^0 körül jelentkező, ezúttal felfelé hajló (vö. az (5) egyenlettel) görbült szakasz után nem következik lineáris szakasz, hanem egy lapos inflexió után a görbe fokozatosan megy át a $V(T)$ betáplálással párhuzamos egyenesbe. Ebből nyilvánvaló, hogy - a kísérlet legelső rövid idejétől eltekintve - nem alakul ki az oszlopban egy állandó sebességgel előrehaladó eluciós front olyan értelemben, hogy előtte egy szakaszon a változatlan a_x adszorbeált mennyiség található, mögötte pedig tiszta vivógáz. Ilyen állapotnak legfeljebb a görbének az inflexióig terjedő szakasza felel talán meg, amelyen az eluáló gáz még nem jutott el az oszlop végéhez, bár még itt is nagyon kérdéses, hogy van-e az oszlop betáplálás felé eső végén olyan szakasz, amelyről az adszorptívum eluálható része már teljesen deszorbeálódott (eltekintve attól a kb. 25%-nyi mennyiségtől, amelyről már említettük, hogy nem eluálódik a 10-15

perces kísérleti időtartam alatt). Az eluciós görbéknek ez a jellege világosan mutatja, hogy az eluciós front, - ha egyáltalában lehet ilyenről beszélni - sokkal elnyúltabb volna, mint az általunk alkalmazott oszlophossz. Ez nem meglepő, mert a deszorpció mindenképpen aktiválási energiát igénylő lassú folyamat: fizikai adszorpció esetén az aktiválási energiának az adszorpciós hővel kell egyenlőnek lenni. Minél nagyobb az adszorpciós hő, annál lassúbbnak kell lenni a deszorpciónak.

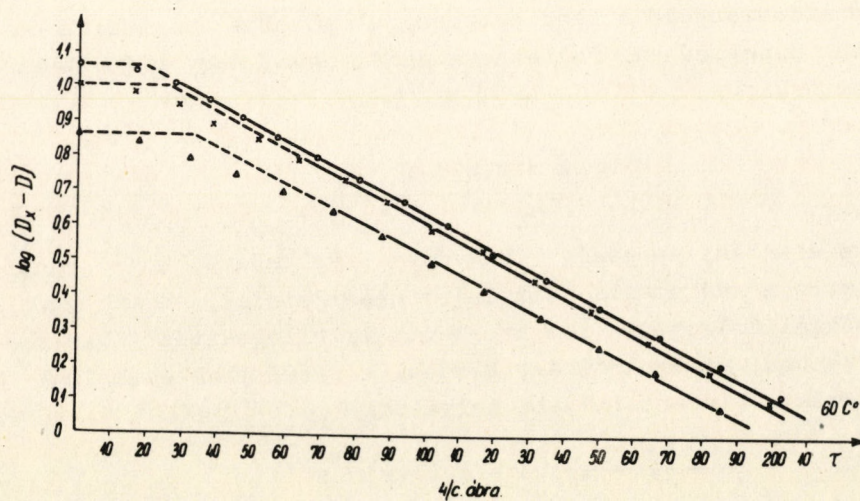
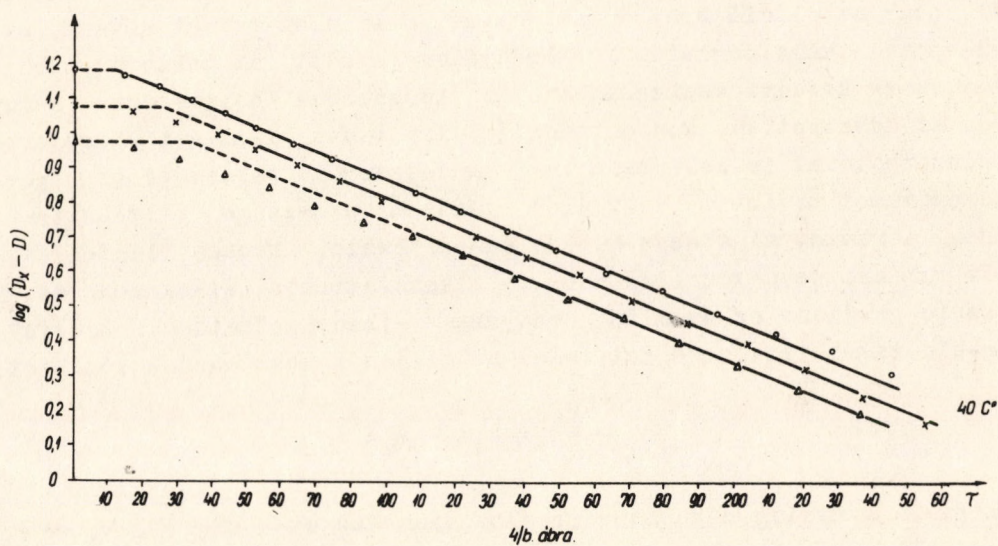
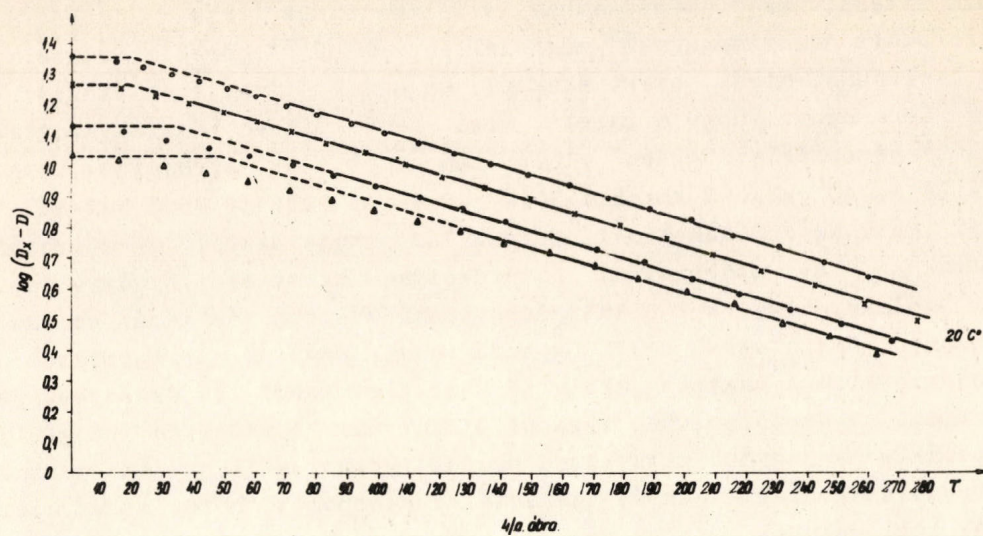


Az elució sebességének többek között nyilvánvalóan az eluláló hidrogénáram sebességétől is kell függni, ezért avégből, hogy jobban összehasonlítható adatokhoz jussunk, $+ 0,01$ ml/sec ingadozással mindig azonos $0,1$ ml/sec betáplálási sebességet állítunk be.

Az elució $W(T)$ görbék inflexió utáni szakasza szemre exponenciális lefutásúnak látszott és ez valóban be is igazolódott. Ha a $W(T) - V(T)$ különbséget, vagyis a mindenkor deszorbeált teljes gáztérfogatot $D(T)$ -val jelöljük és ennek a $W(T)$ gyakorlatilag már lineáris végső szakaszához tartozó értékét D_x -szel (ez a korábbiak szerint kb. 25 %-kal kisebb az előzőleg adszorbeált összes térfogatnál), akkor $\log(D_x - D)$ értékeit T függvényében ábrázolva, az inflexió utáni szakaszok egyeneseknek mutatkoznak. Az ilyen módon készült 4. ábrából látható, hogy ezeknek az egyeneseknek a hajlásszöge független az x koncentrációtól, a hőmérséklet növekedtével azonban meredekebbekké válnak. Ez az eredmény azt jelenti, hogy az elució időbeli lefolyása a következő egyenlettel írható le:

$$D_x - D(\tau) = D_x e^{-k(\tau - \tau)^*} \quad (16)$$

ami nyilvánvalóan kinetikusan elsőrendű folyamatot jelent, melynek sebességi állandója k . A T^* az időkoordinátának egy állandó, kísérletről-kísérletre egyéni eltolását jelenti, azonban mindig egy, a $W(T)$ görbe inflexiójának közelébe eső időpont. A k sebességi állandónak fentiek alapján az egyes kísérletekből



számított értékeit az 1. táblázatban is feltüntettük (kis x koncentrációknál, a kis adszorbeált mennyiségeknek megfelelően, a $W(T)$ görbült részein nagyok a relatív leolvasási hibák, ezért ezekből nem számítottunk k értékeket).

Arra nézve, hogy a talált első rend milyen részfolyamattal függhet össze, a k hőmérsékletfüggése adhat támpontot. Az Arrhenius-törvény alapján számítva 20 és 40° között kerekén 3000, 40 és 60° között 2500 kal/mól aktiválási hő adódik. Ezek az értékek közel járnak az izotermákból az adszorpció hőre számítottakhoz, bár utóbbiaknál határozottan kisebbek. Mindamellett erősen amellett szólnak, hogy a k a tulajdonképpeni deszorpció lépés sebességére jellemző állandó. Tekintetbe kell ugyanis venni, hogy az izotermákból számított adszorpció hőben a nagyobb aktivitású felületrészek is érvényesülnek, ami az átlagot emeli. A deszorpcióban viszont - mint már ismételten hangsúlyoztuk - a mi méréseinkben a nagyobb aktivitású helyek gyakorlatilag nem vesznek részt, a deszorpció aktiválási igényét jelentő deszorpció hőre tehát eleve kisebb értékeket kell várunk.

Nem szorul külön magyarázatra, hogy a deszorpció folyamatának önmagában kinetikusan elsőrendűnek kell lennie. Ebből azonban még nem következik közvetlenül, hogy az elució bruttó sebessége is az első rendet követi. Az adszorpció oszlopban a mi kísérleti körülményeink között az elució folyamán, de különösen ennek kezdeti szakaszaiban, az adszorbens holtterében semmi esetre sem zérus az adszorptívum koncentrációja, így tehát bizonyára a deszorpció mellett readszorpcióval is kell számolni. A deszorpció sebességéhez képest azonban az adszorptívumot továbbító (eluláló) gázáram sebessége feltehetően elég nagy ahhoz, hogy a rövid, mindössze néhány cm-es oszlop hossza mentén a folyamat egy adott pillanatában közel azonos x koncentráció állhasson be, vagyis a koncentráció-grádiens az áramlás irányában elhanyagolhatóan kicsiny legyen. Langmuir-kinetikát tételezve fel, ezen az alapon a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$-\frac{\partial a}{\partial t} = k_d a - k_a x \quad (17)$$

ahol a a pillanatnyilag még adszorbeált mennyiséget jelenti, k_d és k_a pedig a deszorpció ill. adszorpció "sebességi állandóit". A readszorpció sebességét ebben az egyszerű alakban írhatjuk fel, minthogy a felület borított törtrésze igen kicsiny. Az oszlopban kvazistacionáriusan beálló koncentráció nyilván attól függően áll be, hogy a deszorpció milyen sebességgel pótolja utána az áramlás által elvitt adszorptívum mennyiségét. Feltesszük ennél fogva, hogy x (17)-ben a következőképpen fejezhető ki:

$$x = k(w) d_a a \quad (18)$$

ahol $k(w)$ csak a w áramlási sebesség függvénye. Feltehető, hogy annál kisebb, minél nagyobb w , erre nézve azonban itt leírt kísérleteink, mivel csak egyetlen eluláló gázsebességgel dolgoztunk, nem nyújtanak felvilágosítást. Más rendszereken végzett mérések azonban, amelyekről egy későbbi közleményben számolunk be, igazolják ezt a feltevést. (18)-at (17)-be helyettesítve:

$$-\frac{\partial a}{\partial t} = k_d [1 - k_a k(w)] a \quad (19)$$

vagyis az eluciós folyamat a readszorpció figyelembevételével is elsőrendűnek adódik. Ezzel tehát sikerül megmagyarázni a (16) egyenletben kifejezésre jutó, kísérletileg talált első rendet. Ha értelmezésünk helyes, akkor a (16)-beli k állandó a következőképpen bontható fel:

$$k = k_d [1 - k_a k(w)] \quad (20)$$

Ennek az állandónak a hőmérsékletfüggésére nézve a következő megfontolásokat tehetjük. Ismeretes, hogy a k_a az egységnyi koncentráció esetében a felület-egységbe ütköző gázmolekulák számával arányos, ez a szám pedig alig függ a hőmérséklettől (az abszolút hőmérséklet négyzetgyökével arányosan nő). Ugyancsak alig függhet a hőmérséklettől az áramlás okozta transzportot jellemző $k(w)$. Így tehát k hőmérsékletfüggését valóban szinte kizárólag a deszorpciónak a k_d sebességi állandóban foglalt aktiválási energiája szabja meg.

Meg kívánjuk még jegyezni, hogy minden valószínűség szerint a mindenkor x koncentrációra nézve mérvadó összefüggés mégsem olyan egyszerű, mint hogy azt (18)-ban felvettük. Bizonyos ugyanis, hogy az oszlop belsejében az áramlás irányában növekvő koncentrációgradiensnek kell fennállni és a (18)-ban megadott kifejezés az oszlophossz mentén vett átlagot jelenthet csak. Ennek az átlagnak bizonyára nagyobbnak kell lenni, ha nagyobb az oszlophossz, vagyis $k(w)$ -nek az oszlophossz valamilyen módon növekvő függvényének is kell lenni. Ennek eldöntésére további, változó oszlophosszal végzett kísérletek lesznek szükségesek.

Idézetek:

- 1) G.Schay and G.Székely, Acta Chim.Hung. 5, 167 (1954)
- 2) G.Schay, P.Fejes, I.Halász and J.Király, ibid., 11, 381 (1957)
- 3) G.Schay, Journ.Chimie Physique 54, 47 (1957)
- 4) G.Schay, G.Székely and G.Szigetváry, Acta Chim.Hung., közlés alatt

Érkezett 1957. december 17-én.

FÉMKATALIZÁTOROK FELÜLETÉNEK MEGHATÁROZÁSA

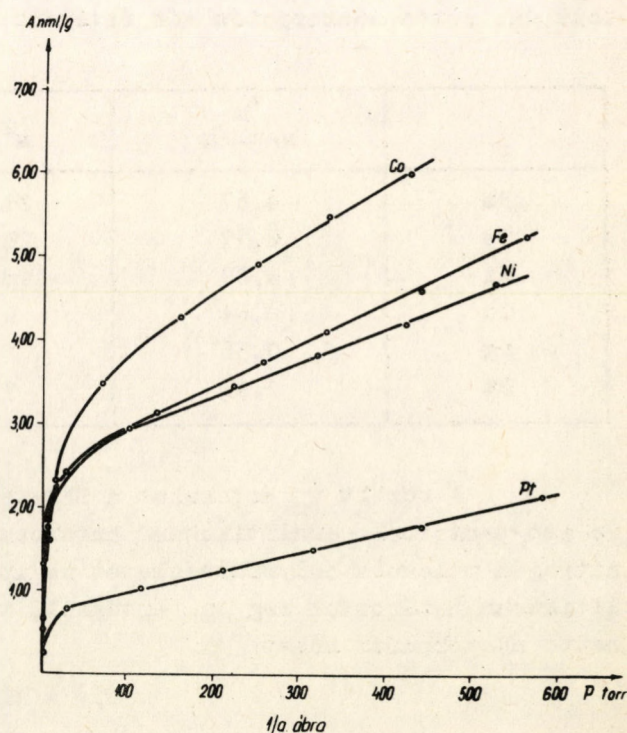
Király János

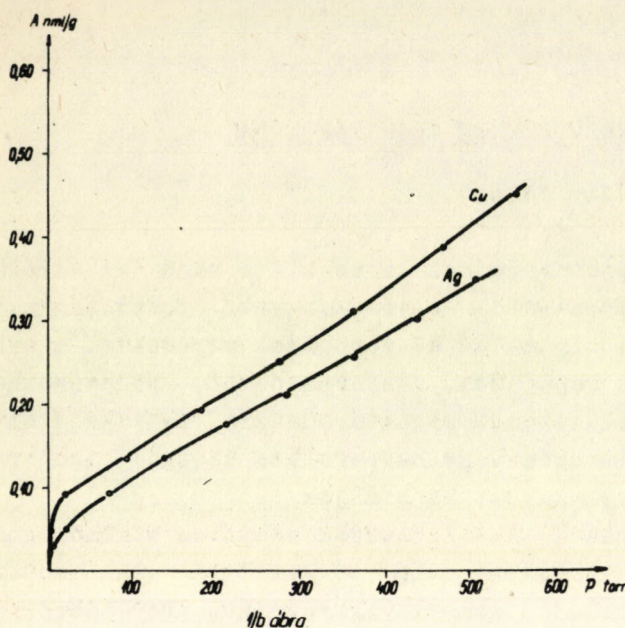
Katalizátorok fizikai tulajdonságainak vizsgálata mind az elméleti, mind pedig a gyakorlati kutatás szempontjából egyre nagyobb fontosságra tesz szert. Ezen belül nagy jelentőséggel bírnak az adszorpciós mérésekkel nyerhető adatok (fajlagos felület, adszorpciós kapacitás, adszorpciós hő, pórusszerkezet stb.). Adszorbensek, katalizátorok felületének meghatározására leginkább nitrogén mélyhőmérsékletű (cseppfolyós nitrogén vagy cseppfolyós levegő) izotermáit illetve ezek BET szerint transzformált alakját használják.

Kis felületű (1 m^2 nagyságrendű) katalizátorok esetében különös gondot igényel - a kis adszorbeált anyagmennyiségekre való tekintettel - az izotermák felvétele. Méréseinkhez az irodalomból jól ismert volumetrikus berendezés módosított változatát használtuk¹⁾. Az izotermák meghatározásának pontosságát elsősorban a készülék káros és az "adszorbens" holtterének megbízható ismerete dönti el. Készülékünk káros és holtterét héliummal határoztuk meg. A mérések középértékének átlagos hibája minden esetben kisebb volt, mint $\pm 0,02 \text{ ml}$. Ez a pontosság lehetővé tette a különböző nem porózus fémkatalizátorok esetében várható, ml nagyságrendű adszorpciók megbízható mérését.

Katalizátorok előállítása

Pt, Ag, Cu, Ni, Fe és Co katalizátorok felületét határoztuk meg. Ezek előállítása a következőképpen történt. A Cu, Ni, Co és Fe-t a megfelelő nitrát oldatból csaptuk le ammóniumhidroxiddal. A Cu és Ni esetében a lecsapás nagy elővigyázatosságot igényel, mert a hidroxidok a lecsapószer feleslegében komplexképződés közben oldódnak. A kapott fémhidroxidokat nitrátmentesre mostuk, majd ezt követően 300°C -on hidrogén áramban redukáltuk. Az Ag-t báriumhidroxiddal csaptuk le. Az oxid redukciója a fentiekhez hasonlóan történt. A Pt esetében hidrogénkloroplatinát oldatból indultunk ki és a leválasztást formaldehiddel és tömény káliumhidroxiddal végeztük. A kapott csapadékot (Pt) desztillált vízzel mostuk, alacsony hőfokon szárítottuk, majd 200°C -on





hidrogénáramban hevítettük. A Ni, Co és Fe katalizátorok erősen piroforok voltak.

Mérési eredmények és értékelésük

Meghatároztuk a fenti módon előállított katalizátorokon nitrogén adszorpciós izotermáit a cseppfolyós levegő (-183°C) hőmérsékletén. A megfelelő izotermákat az 1/a és 1/b ábra mutatja. Egyezésben más szerzők²⁾ hasonló katalizátorokon felvett izotermáival, mind a hat izoterma S-típusú. A felszálló ágak - a felület meghatározása nem tette szükségessé nagyobb egyensúlyi nyomások elérését - hiányoznak. Az izotermák kb. 80-100 torr egyensúlyi nyomás után

lineárisakká válnak s anélkül, hogy a telítettségi értéket elérnék, tovább emelkednek.

A 2/a és 2/b ábrán az izotermák BET szerint transzformált alakját tüntettük fel. A Ni, Co, Fe és Pt 0,05 relatív nyomástól, a BET egyenlet érvényességi tartománytól kezdődően jó egyenest ad. Az Ag és Cu izotermája csak kb. 0,1 relatív nyomás felett elégíti ki a BET-egyenletet.

A következőkben táblázatosan közöljük a monomolekulás telítettség (v_m), a felület (F), a BET-egyenlet c konstansának, valamint az ezekből számított ún. netto adszorpciós hő értékeit:

Táblázat

	v_m n-ml/g	F m^2/g	c	$\Delta\lambda$ kal/mól
Fe	4,67	21,3	25,8	575
Co	6,17	28,3	23,2	563
Ni	4,07	18,6	40,5	662
Cu	0,64	2,9	5,0	289
Ag	0,56	2,6	4,5	270
Pt	1,98	9,1	17,2	510

A közölt v_m értékeket a BET-transzformáció elvégzése után az egyenesre eső pontokból analitikusan határoztuk meg. A felületértékek számításánál a nitrogén molekula helyszükségletét az irodalmi $17,0 \text{ \AA}^2$ -nek vettük. Ugyancsak analitikusan határoztuk meg c értékeit, majd ezekből az alábbi egyenlet szerint a netto adszorpciós hőket:

$$\Delta\lambda = RT \ln c$$

ahol

R: az egyetemes gázállandó

T: az abszolút hőmérséklet.

A táblázatból látható, hogy a nikkel, kobalt, vas és platina netto adszorpciós hői jól egyeznek (600 kal/mol körüli értékkel), míg az ezüst és réz esetében az egyezés szintén kielégítő, de a netto adszorpciós hő mindössze 300 kal/mol.

Érdekes összehasonlítási lehetőség adódik az ezüst izoterma esetében M.H.Armbruster méréseivel³⁾, aki sima felületűnek mondható ezüst fólián határozta meg több gáz adszorpciós izotermáját, köztük a nitrogén -183°C -os izotermáját is. A két izoterma alakja jól egyezik, azzal a különbséggel, hogy Armbruster izotermáinál a lineáris szakasz 0,1 torr egyensúlyi nyomásnál kezdődik, szemben az általunk vizsgálttal, ahol ez csak 80-100 torr-nál történik meg. Ebből azt a következtetést lehetne levonni, hogy a fenti ezüst katalizátor felülete nem tekinthető simának.

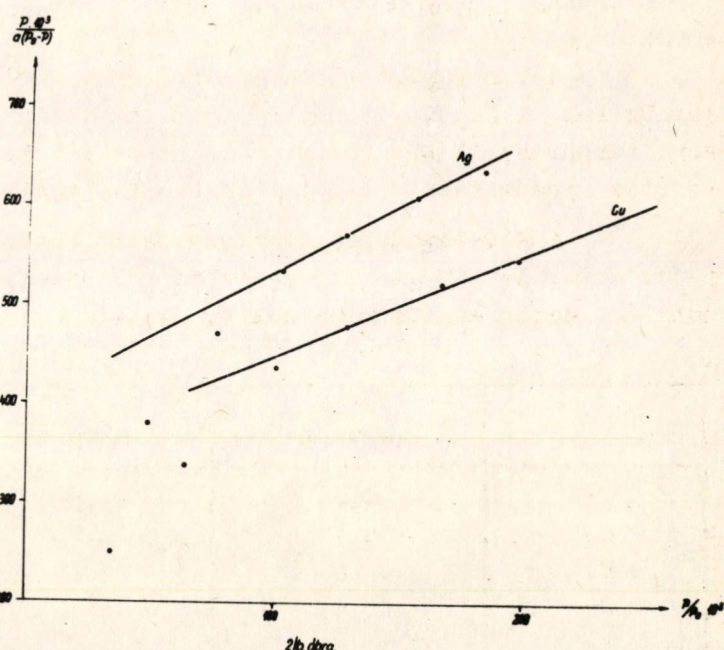
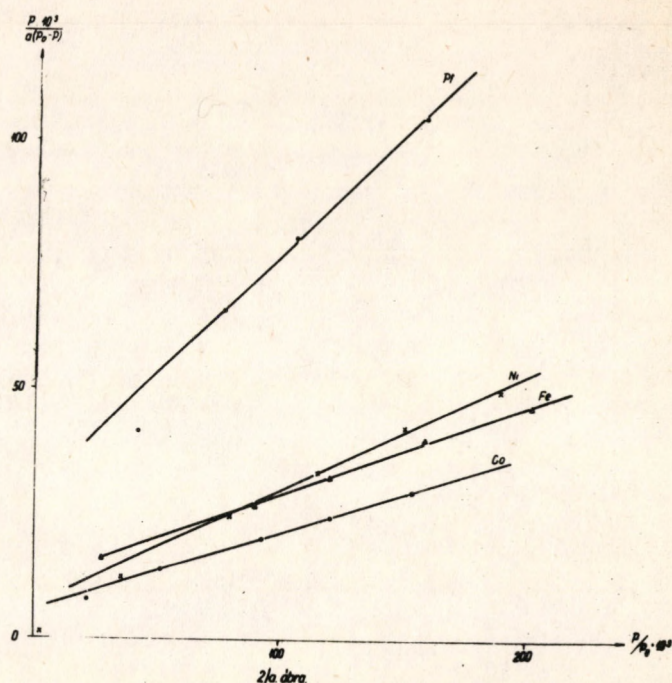
Összefoglalás

Pt, Ag, Cu, Ni, Co és Fe katalizátorokon meghatároztuk nitrogén adszorpciós izotermáit -183°C -on, ezekből a katalizátorok felületét és az ún. netto adszorpciós hőket számítottuk.

Idézett irodalom

- 1) Halász István: "Gáz (gőz) adszorpció mérésére szolgáló berendezések" (Mérnöki Továbbképző Int., 1954)
- 2) P.H. Emmett és S. Brunauer: J.A.C.S., 59, 1953, (1937)
- 3) N.H. Armbruster, J.A.C.S., 64, 2545, (1942).

Érkezett 1957. december 17.



ÚJ MÓDSZER SZORPCIÓ SEBESSÉGÉNEK MÉRÉSÉRE
ÁLLANDÓ NYOMÁSON

Fejes Pál

(Előzetes közlemény)

Adszorpció (általánosságban szorpció) sebességének mérésére elvileg két lehetőség kínálkozik; mérés állandó rendszer-térfogat és állandó össz.nyomás mellett. Az állandó térfogaton végzett méréseknek a kis nyomások területén (fémcsálak, vákuumpárologtatott filmek stb.) van jelentőségük, bár régebben porózus adszorbensek vizsgálatára is felhasználták. Az ezzel kapcsolatos kísérleti módszer egyszerűségével a kapott sebességi adatok meglehetősen körülményes értelmezhetősége párosul.

Mennyiségi összefüggések megbízható felderítését csak az állandó nyomáson végzett vizsgálatok biztosíthatják, bár a teljesség kedvéért meg kell jegyezni, hogy néhány esetben az állandó térfogaton kivitelezett mérések is kielégítően interpretálhatók voltak¹⁾. Apparativ vonatkozásban az állandó nyomás mellett végzett sebességi mérés az egyébként használatos volumetrikus adszorpció berendezés olyan értelmű átalakítását teszi szükségessé, hogy az adszorpció előrehaladásával egyidejűen a rendszer térfogata az állandó nyomás feltételének megfelelően a kívánt ütemben csökkenthető legyen. A térfogat csökkentése többnyire egy higannyal töltött gázbüretta gázterének higannyal való feltöltésével történik. Utóbbi művelet megvalósítható kézi szabályozással²⁾, és történhet teljesen automatikusan is. A ma használatos készülékek közötti eltérés az automatizálás mikéntjében és ami ezzel szorosan összefügg, az ilymódon elérhető pontosságban van. Utóbbi a tartani kívánt nyomás ingadozását, ill. a térfogatleolvasás megbízhatóságát jelenti.

A ma már klasszikusnak tekinthető Taylor és Strother készüléknél³⁾ az automatikus szabályozás olymódon valósul meg, hogy a mérő térrel összekapcsolt manométer lényegében kontaktmanométer, mely a nyomás csökkenésekor egy elektrolitikus durranógáz cellát működtet. A fejlődött durranógáz higant nyom át a gázbürettába, mindaddig míg a kívánt nyomás újból elő nem állt. Adott átlagos rendszertérfogat mellett (mely 100 ml nagyságrendű) a térfogatleolvasás bizonytalansága néhányszor 0,1 ml.

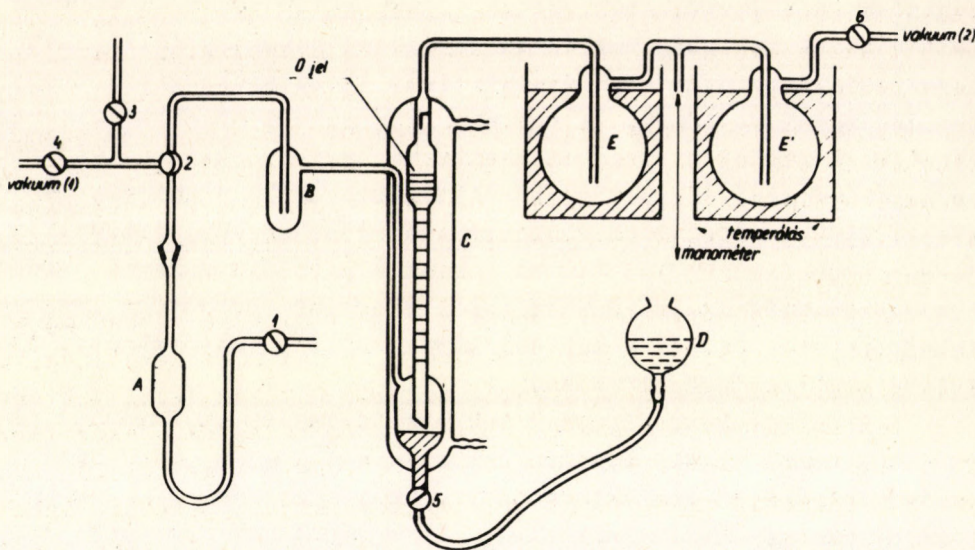
Zwietering és Roukens készüléke⁴⁾ az egyik legmodernebb megoldást képviseli. A nyomásváltozás észlelésére szilikonolajjal töltött differenciál manométert használ. Az olaj szintjének elmozdulása egy fűtött Pt szál hőátadási viszonyaiban változást idéz elő, mely egy Wheatstone hid egyik ellenállás eleme. A hidegyensúly megszűnése egy fázis érzékeny relais rendszer közvetítésével mágneses szelepet hoz működésbe, mely higant juttat a gázbürettába és ezzel a rendszer nyomását eredeti értékére állítja vissza. A készülék az adszorbeált térfogatot is automatikusan regisztrálja. Ennél a módszernél a nyomásingadozás nem lépi túl a $\pm 0,1$ torr-t.

Igen ötletes megoldást jelent Nagy F. készüléke⁵⁾. A nyomásváltozás észlelésére a Dubrowin manométer egyik módosított változatát használja, mely elektromos úton egy szívó- és nyomó szelepet vezérel. A préslevegő (ill. vákuum) juttatja a higanyt a gázbürettába.

Az elmondottakon kívül más megoldások is ismeretesek⁶⁻⁷⁾, melyek azonban az előzőekhez képest sok újdonságot nem jelentenek. A kissé részletesebben tárgyalt és csak hivatkozott készülék-megoldásokra egyaránt jellemző, hogy a nyomás állandósítását ill. a rendszer térfogatának csökkentését igen bonyolult észlelő, relais és szelep rendszer segítségével lehet csak megvalósítani. Az egyszerűbb kivitelű készülékek megbízhatósága pedig többnyire nem kielégítő.

Az új készülékek leírása és jellemzése

A dinamikus módszerrel történő adszorpció mérés továbbfejlesztése során⁸⁾ igen előnyösnek bizonyult a Guerin által leírt szappanhártyás folyamatos gáztérfogat-mérő⁹⁾ alkalmazása. Ez adta az ötletet egy olyan statikus, állandó nyomáson dolgozó apparatura kifejlesztéséhez, mellyel az adszorbeált térfogat időbeni változása lényegében egy szappanhártya térfogatra osztott üvegcsőben való elmozdulása révén nyomonkövethetővé válik.



1. ábra

A készülék elvi elrendezését az 1. ábra tünteti fel.

Az adszorbens-edény rajzon látható megoldása lehetőséget ad az adszorbens (katalizátor) mérés előtti redukálására. Redukciónál 1 csapon át vezetjük a hidrogént (esetleg szénmonoxidot) az adszorbens edénybe, a keletkező víz és a hidrogén felesleg elvezetése 3 csapon át történik.

A katalizátor kimelegítését és szivtatását 1, 2, 3 és 4 csapok megfelelő állása mellett az (1) jelű vákuum rendszer segítségével végezhetjük. A szivtatás befejezése után 4 csapot elzárjuk és a 2 csapot olyan helyzetbe forgatjuk, hogy 3 csapon át az egész készüléket (B csapdát, C szappanhártyás mérőt, valamint

E és É puffer edényeket) feltölthessük ill. átöblíthessük a gázalakú adszorptívummal. Ha meggyőződünk arról, hogy a 6 csapon át távozó adszorptívum szennyezést már nem tartalmaz, D nivóedény felemelésével néhány szappanhártyát illesztünk gyors egymásutánban a C térfogatmérő osztott belső csövének ferdén lemetesztett végére s azokkal a csövet benedvesítjük. Egyidejűleg (2) segédvákuum segítségével beállítjuk a kívánt nyomást. Közvetlenül a mérést megelőzően A adszorbens edényben tehát vákuum van, a készülék többi részében a mérésnek megfelelő adszorptívum nyomás uralkodik. A szappanhártyás mérőben pedig a legutoljára átküldött szappanhártya a térfogatmérő 0 jelén (vagy annak környezetében) áll.

A mérés lényegében abból áll, hogy 2 csap megfelelő átforgatásával A adszorbens edényt összekötjük a készülék gázterével és közben a szappanhártya elmozdulása alapján leolvassuk az "adszorbeált" térfogatot az idő függvényében.

A adszorbens edény holtterét kétféleképpen vehetjük számításba. Nyilvánvaló, hogy az "adszorbeált" térfogat- (úgy ahogy azt a szappanhártyás mérőről leolvassuk) idő diagrammban a 0 időre extrapolált mérési pontok közvetlenül a holtteret szolgáltatják. Másrészt ugyanazt a mérést iners gázzal megismételve a fogyásból szintén következtethetünk a holtter nagyságára.

Ha E és É puffer edényeket megfelelő nagyra választjuk, az adszorpció közben előálló nyomásváltozás elhanyagolható.* B fagyasztó edény a szappanoldatból származó vizgőz visszatartására szolgál. Helyette adott esetben foszforpentoxiddal töltött szárítócsövet is használhatunk. A C szappanhártyás térfogatmérő osztott üvegcsövének felső (kalibrált!) kiszélesedése a szappanhártya kimélésére szolgál. A holtter gázzal való feltöltése ugyanis pillanatszerűen játszódik le, ami a szappanhártya elpattanásához vezethet. A kiszélesedés térfogatát tehát lehetőség szerint úgy kell megválasztani, hogy az a holtterfogattal kompenzálható nagyságú legyen. Ugyanez vonatkozik a térfogatmérő össz. térfogatára is, mely lehetőleg egyenlő kell legyen az össz. adszorbeált térfogat + holtterfogattal.

Megfelelő hőmérsékletű fürdők egymásutáni alkalmazásával a deszorpció és readszorpció folyamatok tanulmányozására is megvan a lehetőség. Természetesen A adszorbens edény bemerülési mélységét állandó értéken kell tartanunk, hogy a holtterben levő gázmennyiség hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező csökkenését vagy növekedését számításba vehessük. A edény megfelelő kialakításával abszorpció folyamatok sebességét is vizsgálhatjuk, továbbá lehetőségünk van annak eldöntésére is, hogy adszorpciónál nem a diffúzió vagy a gáz áramlása-e a leglassúbb lépés.

A módszerre elsősorban egyszerűsége és igen nagy pontossága jellemző. A térfogatleolvasás bizonytalansága a C térfogatmérő üvegcsövének osztásától függ. Eddigi tapasztalataink szerint (melyeket az itt megadottnál is egyszerűbb készüléken szereztünk) olyan üvegcső is megbízhatóan használható, melynek osztása mindössze 0,01 ml. Nehézséget jelent, hogy az alkalmazható legkisebb mérési nyomás nem lehet 100 torr-nál kisebb, mert ez alatt a szappanhártya élettartama (a víz elpárolgása következtében) nagymértékben lecsökken. Figyelembe véve

* Ha a nyomásváltozás nem léphet túl -2%-ot, 100 ml össz. adszorpció (+ holtterfogat) esetén a rendszer térfogatát kb. 4000 ml-nek kell választani, amiből egy-egy puffer edényre közelítőleg 2000 ml jut.

azonban, hogy porózus katalizátorokon a sebességi méréseket többnyire 760 torr környezetében végzik, a megadott nyomásintervallum elégségesnek mondható.

A leírttal elvileg megegyező készülékkel hidrogén adszorpció sebességét vizsgáltuk - egyelőre csak tájékozódás céljából - nikkel katalizátorokon, s a kapott mérési eredmények váratkozásokon felüliek voltak. A továbbiakban is elsősorban kemisorpciók folyamatok sebességét kívánjuk a fenti módszerrel tanulmányozni.

Idézett irodalom

- 1) Takao Kwan, J. of the Res. Inst. for Catalysis, Vol. III, N^o 1, 16, (1953).
- 2) M.V.C. Sastri és K.V. Ramanathan, J. Phys. Chem. 56, 220, (1952).
- 3) P. Zwietering és J.J. Roukens, Trans. Faraday Soc. 50, 178, (1954).
- 4) H.S. Taylor és C.O. Strother, J.A.C.S., 56, 586, (1934).
- 5) Nagy F., Kandidátusi értekezés, Budapest, (1954).
- 6) G.C.A. Schnuit és N.H. de Boer, Rec. Trav. Chim. 70, 1067, (1951).
- 7) H. Friz, Z.f. Elektrochemie, 54, 538, (1950).
- 8) Fejes P. és Schay G.: Acta Chim. Hung. 1957. megj. alatt.
- 9) H. Guerin, "Traité de manipulation et d'analyse des gas".
(Maison et C^{ie} Editeurs, 1951.) 127 old.

Érkezett: 1957. december 18-án.

Kristálykéimiai Osztály Közleményei

Vezető: Dr. Náray-Szabó István, a kém.tud. doktora

ÖSSZEFÜGGÉS AZ ÜVEG SZERKEZETE ÉS FIZIKAI SAJÁTSÁGAI KÖZT

I. Két- és háromkomponensű anorganikus üvegek fajsúlya

Náray- Szabó István

Ma általánosan elfogadottnak tekinthető az üveg szerkezetére nézve ZACHARIASEN felfogása, melyet kísérletileg WARREN és munkatársai támasztottak alá (1, 2). Eszerint az iparilag fontos, anorganikus üvegek, tehát a szilikát-, berillát-, borát-, aluminát-, foszfát- stb. üvegek, ill. az ezekből összetevődő vegyes üvegek tetraéderek XO_4 gyökök térbelileg végtelen hálózatán alapulnak, melyben az egyes tetraéderek, a kristálykéimából ismert alakú és méretű SiO_4 , BeO_4 , BO_4 , AlO_4 , PO_4 stb. gyökök, közös oxigénionok által függenek össze, de nélkülözik a periodicitást, ami a kristályrács legfőbb ismertetőjele. A hálózatalkotó Si, Be, B, Al, P stb. atomok félig ionos, félig kovalens kötéssel kapcsolódnak az oxigénionokhoz; a Si-O, Be-O, B-O, Al-O, P-O stb. távolságok elég közel állnak egymáshoz, bár nem azonosak. A bór háromszögű BO_3 ionokat is alkothat. A hálózat üregeiben hálózatmódosító kationok helyeződhetnek el, így alkálifémionok, alkáli földfémionok, továbbá Zn, Cd, Bi, Ti, Zr, Pb, Mn, Fe stb. Ezáltal jönnek létre a tulajdonképpeni üvegek, bár a hálózatalkotó atomok oxidjai az Al_2O_3 kivételével maguk is alkothatnak üvegeket, továbbá keverékeik is. A hálózatmódosító ionok újabb oxigénionokat visznek be a hálózatba, miáltal a hálózatalkotó ionok összes számának és az oxigénionok számának hányadosa,

$$R = O / (Si + Be + B + Al + P + \dots)$$

mely a hálózatra rendkívül jellemző, módosul.

Ha ezt a felfogást részleteiben kidolgozzuk, mélyebb bepillantást kaphatunk az üveg szerkezetébe. Nyilvánvaló, hogy az R értéke döntő fontosságú, mert ez a tetraéderek összekapcsolódásának a mértéke.

Alábbiakban az irodalomban található adatok alapján megvizsgáljuk, hogy az üveg különböző sajátságai hogy függenek az alkotó oxidok minőségétől, százalékos arányától és R-től.

Már a múlt században találunk olyan irányú próbálkozásokat, amelyek az üveg sajátságait kapcsolatba akarták hozni az üvegek kéimiai összetételével. A régebbi szerzők, így WINKELMANN és SCHOTT (3), HOVESTADT és EVERETT (4) és mások, továbbá több újabb szerző (pl. 5) igyekezett az üvegek fajsúlyát kiszámítani az összetételből a

$$\frac{100}{D} = \frac{x'}{d'} + \frac{x''}{d''} + \dots + \frac{x^{(n)}}{d^{(n)}} \quad (1)$$

képlet alapján, ahol D az üveg fajsúlya, tehát $100/D$ az üveg fajlagos térfogatával arányos, x' , x'' ... az egyes oxidok százalékos aránya a szóbanforgó üvegben, d' , d'' ... pedig az illető oxidra jellemző állandók. Ezek az állandók ugyanazon oxidra a különböző szerzőknél meglehetősen eltérnek egymástól. Ha az 1) egyenlet alapján megfelelő állandókkal csakugyan ki lehetne számítani az üveg fajsúlyát és esetleg más fizikai állandóit, akkor az üveg az alkotó oxidoknak lényegileg változatlan elegye volna. Persze az 1) egyenlettel számított fajlagos térfogatok még egyszerű esetekben sem adnak pontos eredményt, komplikáltabb rendszerekben a hibalehetőség jóval több.

Sok más tény is szól az 1) egyenlet alapjául szolgáló kezdetleges felfogás ellen, úgy, hogy ma már nem is jöhet szóba.

Ujabb kutatók, így főleg HUGGINS és munkatársai (6, 7, 8), továbbá STEVELS (9, 10, 11) valamint kettőjük közös közleménye (12) jóval használhatóbb egyenleteket állítanak fel, amelyek elég komplikált esetekben is többnyire 2%-nál kisebb eltéréssel adják meg a V térfogatot, amely definíciójuk szerint az 1 gramm-atom oxigént tartalmazó üvegmenyiség térfogata. HUGGINS egyenleteit elméletileg is igyekszik alátámasztani; egyenletei igen sok állandót tartalmaznak és ezek R értékének különböző tartományaira különbözők. Ilyen sok-állandós egyenletekkel persze jó egyezés érhető el, de használatuk igen fáradságos és elméleti magyarázatuk sem kielégítő. STEVELS egyszerűbb egyenlete csak bizonyos szűkebb határok közt érvényes, még pedig $R < 2,50$ és $P > 3,9$ esetében[‡]; ekkor többnyire 2 %-nál kisebb eltéréssel adja meg a fajlagos térfogatot, ill. az általa definiált V -t.

Saját számításaimban az egy $O^{=}$ ionra eső v abszolút térfogatot veszem alapul, mely könnyen meghatározható^{***} és amint azt már BRAGG és WEST kifejtette (13), a szilikátokra igen jellemző. Legszorosabb illeszkedéstű oxigénionok rácsán alapuló szerkezetekben ez a térfogat kerekén $14,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, azaz $14,0 \text{ Å}^3$, de a valóságban ezt az értéket csak ritkán közelíti meg, pl. MnO_2 -ben $13,9 \text{ Å}^3$, Al_2O_3 -ban $14,2 \text{ Å}^3$, BeO -ban $13,8 \text{ Å}^3$, de már MgO -ban $18,6 \text{ Å}^3$ stb. A kvarc közönséges hőmérsékleten stabilis módosulatában a v térfogat $18,6 \text{ Å}^3$, viszont kvarc-üvegben jóval nagyobb, $22,7 \text{ Å}^3$, amint hogy az üveges állapotú anyag fajlagos térfogata általában nagyobb, mint a kristályos, tehát rendezett szerkezetű anyagé.

Számos egyszerű és összetett üvegre végeztem ilyen számításokat, melyeknek tiszta szilikátüvegekre, ill. más hálózatalkotó ionokat tartalmazó szilikátüvegekre talált eredményeit és a belőlük, valamint az üvegek egyes más fizikai sajátságaiból levonható néhány következtetést az alábbiakban részletezem.

[‡] P az egy hálózatomódosító kationra eső $O^{=}$ ionok száma:

$$P = O / (Na + K + Ca + \dots)$$

^{***} A számítást a következőképpen végezzük: Az üveg fajsúlyából megkapjuk 100 g térfogatát; az elemzési adatokból kiszámítjuk, hogy ebben hány mol SiO_2 , Na_2O stb. van jelen. A bennük foglalt $O^{=}$ grammionok számát az összes alkotórészekre összegezve, majd az $O^{=}$ grammionok számát $6,025 \cdot 10^{23}$ -mal szorozva kiszámítjuk a 100 g üveg térfogatában foglalt $O^{=}$ ionok abszolút számát, mellyel a fenti térfogatot osztva az egy $O^{=}$ ionra eső abszolút térfogat megkapható.

a) Hálózataalkotó oxidok

A kvarcüveg fajsúlya $2,203 \text{ g/cm}^3$ lévén, az egy $\text{O}^{=}$ -ra eső térfogat $22,70 \text{ Å}^3$. A bórtrioxidüveg fajsúlyát nagy mértékben befolyásolja az esetleges csekély víztartalom, a legmegbízhatóbbnak látszó fajsúly 25° -on $1,812 \text{ g/cm}^3$, ebből számítva $\bar{v} = 21,16 \text{ Å}^3$. Alumíniumoxid nem állítható elő üveges állapotban. A foszfor-pentoxid üveges módosulatának fajsúlya $2,235 \text{ g/cm}^3$, amiből $\bar{v} = 21,10 \text{ Å}^3$.

1. táblázat

Hálózataalkotó oxidok \bar{v} térfogatai üveges, ill. amorf és kristályos állapotban

Vegyület	Fajsúly g/cm^3	Egy $\text{O}^{=}$ ionra eső térfogat Å^3
SiO_2 üveg	2,203	22,70
" α -kvarc	2,646	18,85
" cristobalit	2,328	21,48
" tridimit	2,280	21,88
B_2O_3 üveg	1,812	21,16
" kristályos	2,46	18,92
P_4O_{10} metastabilis, kristályos	2,30	21,34
" üveg	2,235	21,10
GeO_2 üveg	3,638	23,87

Szilíciumdioxid és bórtrioxid összeolvasztásával üveg készíthető, melynek fajsúlya az összetétellel változik, lásd a 2. táblázatot.

2. táblázat

$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ üvegek (14)

$\text{SiO}_2\%$	$\text{B}_2\text{O}_3\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térfogata	$\text{O}^{=}$ -g-ion pro 100 g	R	Egy $\text{O}^{=}$ ionra eső térfogat Å^3		Eltérés
						mért	szám.	
6,46	93,54	1,860	53,9	4,241	1,519	21,03	21,08	-0,02
9,99	90,01	1,868	53,6	4,202	1,527	21,10	21,12	-0,08
14,81	85,19	1,884	53,0	4,158	1,546	21,17	21,20	$\pm 0,00$
24,45	75,55	1,913	52,2	4,070	1,591	21,32	21,30	$\pm 0,00$
38,03	61,97	1,961	51,0	3,931	1,632	21,51	21,50	$\pm 0,00$
45,51	54,49	1,987	50,4	3,865	1,663	21,64	21,61	+0,01

Az utolsóelőtti oszlop értékei a

$$\underline{v} = 3,8 R + 15,3 \quad (2)$$

egyenlet alapján vannak kiszámítva és rendkívül jól egyeznek a mért \underline{v} térfogatokkal, a maximális eltérés kevesebb, mint 0,4 %. Látható, hogy \underline{v} az R értékével lineárisan nő; R = 1,50 értékre, azaz B_2O_3 üvegekre extrapolálva $\underline{v} = 21,0 \text{ Å}^3$ az 1 táblázatban megadott $21,16 \text{ Å}^3$ helyett; a SiO_2 üvegre (R = 2,00) extrapolálva $\underline{v} = 22,9 \text{ Å}^3$, a mért $22,70 \text{ Å}^3$ helyett, tehát az eltérés itt is 0,9 %-nál kisebb.

Aluminiumoxid-szilíciumdioxid-üvegről csak egy adat van:

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ összetételű üveg fajsúlya $2,54 \text{ g/cm}^3$ (14a); $\underline{v} = 21,4 \text{ Å}^3$. Minthogy itt R = 1,625, a (2) egyenletből számított $\underline{v} = 21,47 \text{ Å}^3$ jól egyezik a kísérleti értékkel.

b) Alkálszilikátüvegek

Az alkálifémoxidok és szilíciumdioxid összeolvasztásával előállítható üvegek közül alaposabban csak a nátrium- és káliumoxiddal készült üvegek ismeretesek, ezek vízben oldhatók és az iparban vizüveg néven ismerik őket; évente több százezer tonna mennyiségben készülnek.

1. $Li_2O - SiO_2$ üvegek

3. táblázat

$Li_2O - SiO_2$ üvegek (15)

$SiO_2\%$	$Li_2O\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térfogata	$O^{=}\text{g-ion}$ pro 100 g	R	Egy $O^{=}\text{ionra}$ eső térfogat Å^3		Eltérés
						mért	szám.	
91,4	8,6	2,268	44,10	3,330	2,190	21,98	21,83	-0,15
86,1	13,9	2,301	43,46	3,331	2,324	21,66	21,56	-0,10
85,2	14,8	2,320	43,10	3,331	2,349	21,48	21,52	+0,04
79,6	20,4	2,365	42,29	3,333	2,515	21,06	21,20	+0,14
78,9	21,1	2,352	42,51	3,332	2,537	21,17	21,17	± 0
77,9	22,1	2,350	42,55	3,332	2,570	21,20	21,09	-0,11
74,0	26,0	2,374	42,13	3,332	2,704	20,98	20,85	-0,13

Fenti mérések a

$$\underline{v} = 26,1 - 1,95 R \quad (3)$$

egyenlettel adhatók vissza; a maximális eltérés a mért és a számított értékek közt 0,68%, ha R 2,190 - 2,704 közt változik. Azt látjuk tehát, hogy minél nagyobb R, annál kisebb lesz \underline{v} , ami a Li ion nagy összehúzó hatását mutatja.

2. $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ üvegek

Az alábbi 4. táblázatban adjuk a különböző összetételű nátriumszilikát-üvegek \underline{v} térfogatát, mint R függvényét. Látható, hogy \underline{v} itt lineárisan nő R -rel, még pedig a

$$\underline{v} = 3,8 R + 14,9 \quad (4)$$

egyenlet alapján. Ez az egyenlet majdnem azonos a (2) egyenlettel, amelytől csak az additív konstans értékében tér el néhány tizeddel. A \underline{v} térfogatot egyedül R szabja meg és pedig a tisztán hálózataalkotó SiO_2 - B_2O_3 üvegekhez hasonló módon.

4. táblázat

$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ üvegek (16, 17, 18)

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térfogata cm^3	$\text{O}^{=}\text{g-ion}$ pro 100 g	R	Egy $\text{O}^{=}\text{ionra}$ eső térfogat \AA^3		Eltérés
						mért	szám.	
95,00	5,00	2,240	44,6	3,241	2,051	22,85	22,70	-0,15
91,6	8,4	2,268	44,0	3,185	2,089	22,99	22,84	-0,15
88,17	11,83	2,297	43,5	3,129	2,130	23,12	23,00	-0,12
85,04	14,86	2,330	42,9	3,070	2,170	23,20	23,15	-0,05
82,34	17,66	2,356	42,5	3,025	2,208	23,28	23,29	+0,01
79,93	20,07	2,380	42,0	2,984	2,244	23,37	23,43	+0,06
77,30	22,70	2,402	41,6	2,939	2,285	23,52	23,59	+0,07
74,65	25,35	2,423	41,3	2,894	2,328	23,69	23,75	+0,06
73,59	26,41	2,429	42,2	2,877	2,348	23,76	23,84	+0,08
72,80	27,20	2,440	41,0	2,863	2,363	23,77	23,88	+0,11
70,27	29,73	2,456	40,8	2,820	2,411	23,98	24,07	+0,09
67,11	32,89	2,478	40,5	2,768	2,475	24,22	24,31	+0,09
64,34	35,66	2,494	40,1	2,700	2,537	24,50	24,54	+0,04
60,71	39,29	2,515	39,8	2,655	2,628	24,87	24,89	+0,02
55,42	44,58	2,542	39,3	2,563	2,780	25,48	25,47	-0,01
51,15	48,85	2,557	39,2	2,490	2,926	26,07	26,03	-0,04
50,09	49,91	2,560	39,1	2,475	2,966	26,23	26,18	-0,05
47,94	52,06	2,575	38,8	2,437	3,053	26,45	26,50	+0,05

Ebben az esetben is igen jó az egyezés a kísérleti adatokból kapott és a (4) egyenlet alapján számított értékek közt, a maximális eltérés 0,66 százalékot tesz ki. Minthogy a kísérleti hiba is van akkora, nem érdemes további finomításra törekedni. Jelentékeny hatása van a fajsúlyra a lehűtés módjának, ezért csak hasonló hőkezeléssel készült üvegek fajsúlyát, ill. \underline{v} térfogatát szabad összehasonlítani; lassú, óvatos hőkezelés adja a legjobb, reprodukálható

értékeket. A nagy belső súrlódású üvegolvadáknak nyilván hosszú időre, legalább 12-24 órára van szüksége, hogy a stabilis elrendeződés beállhasson.

Az R értékkel való szoros, lineáris összefüggés a nátriumüvegek esetében széles tartományban érvényes, még pedig $R = 2,05$ és $3,05$ közt.

3. $K_2O - SiO_2$ üvegek

Ezeknél az üvegeknél is lineáris összefüggést találunk \bar{v} és az R érték közt, még pedig az egész megvizsgált tartományban, azaz $R = 2,135 - 2,488$ közt érvényes a

$$\bar{v} = 12 R - 1,2 \quad (5)$$

egyenlet; az eltérések itt is csak néhány tized százalékot tesznek ki, a maximális eltérés 0,69 %.

5. táblázat

$K_2O - SiO_2$ üvegek (19)

$SiO_2\%$	$K_2O\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térfogata cm^3	$O^{=}$ -ion pro 100 g	R	Egy $O^{=}$ -ionra eső térfogat \AA^3		Eltérés
						mért	szám.	
82,5	17,5	2,322	43,07	2,926	2,135	24,37	24,42	+0,05
75,2	24,8	2,375	42,11	2,763	2,210	25,28	25,32	+0,04
73,7	26,3	2,389	41,86	2,727	2,228	25,45	25,54	+0,09
71,7	28,3	2,399	41,68	2,696	2,252	25,74	25,82	+0,08
70,9	29,1	2,396	41,74	2,665	2,262	25,96	25,94	-0,02
67,9	32,1	2,423	41,27	2,597	2,302	26,34	26,42	+0,08
65,9	34,1	2,426	41,22	2,552	2,330	26,77	26,76	-0,01
56,7	43,3	2,467	40,54	2,344	2,488	28,69	28,65	-0,03

c) Alkáli földfémüvegek

A $BeO-SiO_2$ rendszerről csak annyit tudunk, hogy a SiO_2 üveg föloldhat mintegy 5% BeO -t. Magnéziumoxid és szilíciumoxid összeolvasztásával kapott üvegek fajsúlyáról kevés említés történik, mert ezek igen könnyen kikristályosodnak. Csak a 60 - 69 % SiO_2 tartalmú olvadékokról írja BOWEN és POSNJAK (20), hogy alkalmas módon lehűtve üvegeket adnak, de ezek fajsúlyát nem közlik. A $MgSiO_3$ üveg fajsúlyát LARSEN (21) szerint $2,758 g/cm^3$; ebből $\bar{v} = 20,22 \text{\AA}^3$.

Több adatunk van a $CaO - SiO_2$ üvegekről, amelyeket a 6. táblázatban láthatunk. A \bar{v} térfogatnak R szerint való változását a

$$\bar{v} = R + 19,25 \quad (6)$$

egyenlet adja meg.

6. táblázat

CaO - SiO₂ üvegek (22)

SiO ₂ %	CaO %	Fajsúly g/cm ³	100 g térfogata cm ³	O ⁼ -ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ -ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
						mért	szám.	
62,50	37,50	2,746	36,4	2,752	2,643	21,85	21,89	+0,04
57,11	42,89	2,835	35,3	2,667	2,805	21,96	22,04	+0,08
51,74	48,26	2,898	34,5	2,586	3,000	22,18	22,23	+0,05
48,80	51,20	2,915	34,3	2,541	3,124	22,44	22,35	-0,09
44,17	55,83	2,953	33,9	2,469	3,354	22,80	22,75	-0,05

Az eltérés a mért és számított értékek közt itt is csekély, maximálisan 0,40 %.

Stronciumra és báriumra, sajnos, igen kevés adat van az irodalomban. Ezeket a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat

SrO - SiO₂ és BaO - SiO₂ üvegek (23)

SiO ₂ %	SrO%	Fajsúly g/cm ³	100 g térfogata cm ³	O ⁼ -ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ -ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
						mért	szám.	
53,8	46,2	3,201	31,2	2,240	2,50	23,1	23,1	± 0
36,8	63,2	3,537	28,0	1,836	3,00	25,3	25,3	± 0
50,0	BaO%							
	50,0	3,441	29,0	1,994	2,39	24,2	-	-

A stronciumüvegeknél

$$\bar{y} = 4,4 R + 12,1 \quad (7)$$

egyenlettel teljes egyezést értünk el a mért és számított értékek közt, mert csak két pontra van adat. Kétségtelen, hogy a báriumion jobban tágitja a hálózatot, mint a stronciumion, de minthogy csak egy adattal rendelkezünk, egyenlet nem állítható fel.

d) Ólomüvegek

Ezek gyakorlatilag nagy fontosságúak, bár legtöbbször tiszta ólomüvegek helyett alkálitartalmú ólomüvegeket alkalmaznak. Az ólom bevitele nagy

mértékben tágitja a hálózatot, mint az alábbi 8. táblázatból is látható.

8. táblázat

PbO - SiO₂ üvegek (24)

SiO ₂ %	PbO%	Fajsúly g/cm ³	100 g térfogata cm ³	O ⁼ g-ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
						mért	szám.	
8,2	91,8	8,06	12,41	0,684	5,022	30,12	-	-
8,6	91,4	8,12	12,32	0,696	4,860	29,40	-	-
13,0	87,0	7,005	14,28	0,822	3,806	28,85	28,70	-0,15
16,0	84,0	6,94	14,41	0,908	3,414	26,34	-	-
17,8	82,2	6,45	15,50	0,960	3,243	26,82	26,84	-0,02
20,4	79,6	6,14	16,29	1,035	3,053	26,11	26,20	+0,09
24,1	75,9	5,74	17,42	1,142	2,848	25,32	25,53	+0,21
27,6	72,4	5,28	18,94	1,242	2,706	25,32	26,06	-0,26
29,0	71,0	5,20	19,23	1,284	2,658	24,84	24,90	+0,06
32,3	67,7	4,87	20,53	1,377	2,564	24,73	24,58	-0,15
33,8	66,2	4,74	21,10	1,421	2,538	24,64	24,50	-0,14

Ólomüvegeknél változik a legerősebben a \underline{v} térfogat R-rel. Széles tartományban, R = 2,53 - 3,806 közt a

$$\underline{v} = 3,31 R + 16,1 \quad (8)$$

egyenlet érvényes, a maximális hiba 1,0 %. R = 3,40 értéknél \underline{v} teljesen kiesik a szomszédos pontok közül; valószínű, hogy itt kísérleti hibával van dolgunk.

Tekintettel az ólom nagy ionsugarára, nagyobb tágulás volna várható, ha viszont az ion kettős töltése nem működne ez ellen.

Más kétkomponensű szilikátüvegek fajsúlya nem ismert.

Háromalkotós szilikátüvegek

A kétalkotós szilikátüvegeknél kapott egyenletekből kiindulva sikerült megtalálni a háromalkotós üvegek \underline{v} térfogatának egyenleteit is. Két egymástól egészen különböző eset van, a harmadik oxid vagy hálózatalkotó vagy hálózatmódosító.

a) Két hálózataalkotó oxidot tartalmazó
háromalkotós üvegek

Számításaim arra az eredményre vezettek, hogy ha R értékét úgy számítjuk, hogy az oxigén grammionok számát a hálózataalkotó grammionok (pl. $Si + Al$) számának összegével osztjuk, akkor a tiszta alkáliüvegre vonatkozó egyenlet érvényben marad és nincs szükség harmadik konstans bevitelére.

Ha nátriumszilikátokhoz még alumíniumoxid is járul, akkor a 9. táblázatban található üvegek keletkeznek; ezekre érvényes a

$$\underline{v} = 3,8 R + 15,1 \quad (9)$$

egyenlet, mely csak az additív konstans csekély módosítását tartalmazza a tiszta nátriumüvegekre érvényes (4) egyenlettel szemben.

9. táblázat

$Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ üvegek (25)

$SiO_2\%$	$Al_2O_3\%$	$Na_2O\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$O^{=}$ -ion pro 100 g	R	Egy $O^{=}$ -ionra eső térfogat \AA^3		Eltérés
							mért	szám.	
50,32	2,86	46,82	2,560	39,06	2,513	2,81	25,79	25,78	-0,01
50,57	7,00	42,43	2,549	39,23	2,573	2,63	25,31	25,10	-0,21
50,89	9,57	39,54	2,541	39,35	2,614	2,52	24,95	24,67	-0,28
55,25	9,83	34,92	2,518	39,71	2,689	2,42	24,51	24,28	-0,23
55,86	4,83	39,23	2,530	39,53	2,634	2,57	24,91	24,85	-0,06
60,78	1,09	38,13	2,517	39,73	2,670	2,58	24,69	24,94	+0,26
60,88	9,59	29,53	2,489	40,18	2,784	2,33	23,92	23,95	+0,03
65,10	9,96	24,94	2,461	40,63	2,862	2,24	23,57	23,60	+0,03
71,08	9,32	19,60	2,421	41,31	2,955	2,16	23,21	23,33	+0,12
75,21	5,12	19,67	2,402	41,63	2,969	2,20	23,27	23,44	+0,17
68,8	19,4	11,8	2,373	42,2	3,056	2,00	22,84	22,70	-0,14
74,30	2,79	22,76	2,429	41,1	2,924	2,26	23,35	23,59	+0,24
73,30	4,27	22,22	2,425	41,2	2,924	2,24	23,4	23,52	+0,12
72,05	6,97	20,74	2,418	41,4	2,978	2,14	23,1	23,23	+0,13
72,19	9,04	18,87	2,410	41,5	2,974	2,15	23,2	23,27	+0,02
71,56	12,79	15,49	2,401	41,6	3,005	2,08	23,0	23,00	± 0

A megvizsgált széles tartományban, $R = 2,00 - 2,81$ közt a maximális eltérés 1,1 %.

Ha nátriumszilikáthoz bórtrioxidot adunk harmadik komponensként, akkor is a (4) egyenlet alapján lehet a \underline{v} térfogatot kiszámítani, de itt már \underline{v} a nátrium százalékos mennyiségétől is függ kissé.

Jelöljük a Na g-ionok számát 100g üvegben Na^* -gal, akkor

$$\underline{v} = 3,8 R - 2 Na^{\pm} + 14,3 \quad (10)$$

egyenlettel, (ahol Na^{\pm} persze kétszerese a 100 g-ban levő Na_2O molszámának), a maximális eltérés $R = 1,84 - 2,14$ közt 1,4 %. Kisebb vagy nagyobb R értéknél már nem kapunk egyezést.

10. táblázat

$Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ üvegek (26)

$SiO_2\%$	$B_2O_3\%$	$Na_2O\%$	Na_2O mol	$Al_2O_3\%$	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} -ion pro 100 g	R	O^{2-} ion térf. \AA^3		Eltérés
									mért	szám.	
74,22	4,46	19,92	0,322	1,07	2,429	41,17	3,017	2,178	22,65	-	-
71,56	8,28	18,86	0,304	1,08	2,471	40,47	3,076	2,120	21,84	21,50	-0,34
68,39	11,29	19,04	0,308	1,10	2,492	40,13	3,102	2,090	21,47	21,37	-0,10
64,72	14,45	20,09	0,325	0,78	2,506	39,90	3,126	2,072	21,19	21,23	+0,04
61,28	18,84	19,04	0,308	0,82	2,513	39,79	3,184	2,018	20,75	21,09	+0,34
50,04	28,83	20,44	0,331	0,83	2,489	40,18	3,262	1,945	20,45	20,72	+0,27
35,22	39,99	23,87	0,385	0,91	2,453	40,77	3,312	1,886	20,44	20,28	-0,16
32,23	43,70	23,30	0,376	0,91	2,426	41,22	3,362	1,855	20,35	20,20	-0,15
70,75	18,71	9,89	0,159	0,89	2,345	42,64	3,348	1,932	21,14	21,35	+0,21
74,91	12,45	11,36	0,184	0,94	2,417	41,37	3,241	1,997	21,18	21,52	+0,34
67,18	21,81	10,26	0,166	0,95	2,321	43,08	3,367	1,911	21,23	21,26	+0,03
61,94	25,82	11,33	0,183	0,95	2,286	43,74	3,385	1,890	21,45	21,09	-0,36
57,87	31,26	9,64	0,156	1,06	2,267	44,11	3,458	1,838	21,18	21,02	-0,16

R számításánál a csekély Al_2O_3 tartalmat is figyelembe vettem. Az első üveg fajsúlya nyilván hibás, mert közel azonos Na_2O tartalom mellett a nagyobb SiO_2 és kisebb B_2O_3 tartalmú üveg fajsúlya kell, hogy nagyobb legyen, holott a fenti adat szerint megfordítva volna.

A Be^{2+} ion kicsiségénél fogva mindig tetraéderes koordinációjú és így szintén a hálózataalkotó ionok közé számít, amint ezt az alábbi kísérleti adatok igazolják (1.11.táblázat). A $Na_2O-BeO-SiO_2$ üvegekben \underline{v} lineárisan nő R -rel és az egyszerű nátriumszilikátüvegekre vonatkozó (4) egyenlet az additív konstans módosításával kielégítően adja vissza a \underline{v} mért értékeit:

$$\underline{v} = 3,8 R + 14,6 \quad (11)$$

Két, különböző szerzőktől származó kísérletsorozat áll rendelkezésre; mindkettőre érvényes a fenti egyenlet, az első sorozatnál 0,77 %, a második sorozatnál 1,3 % maximális eltéréssel. Még jobb egyezést is kaphatnánk, ha a második sorozatra külön egyenletet állítanánk fel, minthogy azonban a szerzők közt csekély, de szisztematikus eltérések vannak, ettől eltekintettem és megelégedtem a fenti pontossággal.

11. táblázat

Na₂O - BeO - SiO₂ üvegek (27, 28)

SiO ₂ mol	Na ₂ O mol	BeO mol	Fajsúly g/cm ³	V [*] / cm ³	O ⁼ g-ion pro V	R	Egy O ⁼ ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
							mért	szám.	
4,25	1,00	0,50	2,417	137,0	10,00	2,10	22,73	22,58	-0,15
4,25	1,00	0,75	2,432	138,0	10,25	2,05	22,35	22,38	+0,03
4,25	1,00	1,00	2,444	139,9	10,50	2,00	22,11	22,20	+0,09
4,25	1,00	1,25	2,456	141,8	10,75	1,955	21,88	22,03	+0,15
4,00	1,00	0,50	2,427	128,8	9,50	2,11	22,50	22,62	+0,12
4,00	1,00	0,75	2,440	131,6	9,75	2,05	22,40	22,40	+0
4,00	1,00	1,00	2,450	133,4	10,00	2,00	22,14	22,20	+0,06
4,00	1,00	1,25	2,461	135,3	10,25	1,95	21,91	22,01	+0,10
3,75	1,00	0,50	2,438	122,9	9,00	2,12	22,65	22,65	+0
3,75	1,00	0,75	2,455	124,6	9,25	2,06	22,31	22,41	+0,10
3,75	1,00	1,00	2,467	126,5	9,50	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,75	1,00	1,25	2,478	128,3	9,75	1,95	21,84	22,01	+0,17
3,50	1,00	0,50	2,449	116,2	8,50	2,125	22,68	22,68	+0
3,50	1,00	0,75	2,464	118,1	8,75	2,06	22,40	22,42	+0,02
3,50	1,00	1,00	2,479	119,8	9,00	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,50	1,00	1,25	2,488	121,8	9,25	1,95	21,84	22,01	+0,17

SiO ₂ %	Na ₂ O%	BeO %	Fajsúly g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ⁼ g-ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
							mért	szám.	
70,08	24,18	4,78	2,462	40,62	2,935	2,14	22,98	22,73	-0,25
67,00	23,12	8,96	2,485	40,24	2,982	2,00	22,39	22,20	-0,19
64,21	22,16	12,75	2,505	39,92	3,024	1,90	21,91	21,82	-0,09
61,38	21,18	16,61	2,520	39,68	3,068	1,808	21,47	21,46	-0,01
58,89	20,32	19,99	2,531	39,51	3,107	1,734	21,11	21,18	+0,07
56,90	19,64	22,69	2,541	39,35	3,137	1,680	20,82	20,98	+0,16
54,59	18,84	25,83	2,542	39,34	3,171	1,624	20,59	20,67	+0,08
52,81	18,22	28,25	2,550	39,22	3,199	1,583	20,35	20,61	+0,26
50,82	17,54	30,95	2,548	39,25	3,229	1,542	20,18	20,45	+0,27

*V/ itt a SiO₂ - Na₂O - BeO mol-összegének térfogata

A második sorozat üvegeiben 0,5 - 0,7 % Al₂O₃ is van, melyet az O⁼g-ionok és R számításánál figyelembe vettem.

Berilliumoxidot tartalmazó káliumszilikátüvegek γ térfogata is megközelíthető egy lineáris egyenlettel:

$$\underline{v} = 4 R + 16,65 \quad (12)$$

a maximális eltérés itt 1,51 %. Látható azonban az alábbi adatokból, hogy a BeO és SiO₂ arányának is van némi befolyása.

12. táblázat

K₂O - BeO - SiO₂ üvegek (29)

SiO ₂ mol	K ₂ O mol	BeO mol	Fajsúly g/cm ³	V cm ³	O ²⁻ -ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
							mért	szám.	
3,00	1,00	1,25	2,483	122,9	8,25	1,941	24,71	24,42	-0,29
3,00	1,00	1,50	2,477	125,6	8,50	1,888	24,57	24,10	-0,37
3,00	1,00	1,75	2,473	128,1	8,75	1,842	24,30	24,01	-0,29
3,25	1,00	1,25	2,476	129,1	8,75	1,944	24,49	24,43	-0,06
3,25	1,00	1,50	2,472	131,8	9,00	1,894	24,30	24,23	-0,07
3,25	1,00	1,75	2,467	134,3	9,25	1,850	24,10	24,05	-0,05
3,50	1,00	1,25	2,468	135,7	9,25	1,947	24,39	24,44	+0,09
3,50	1,00	1,50	2,463	138,5	9,50	1,900	24,20	24,25	-0,05
3,50	1,00	1,75	2,458	141,2	9,75	1,857	24,04	24,08	+0,04
3,75	1,00	1,25	2,464	141,9	9,75	1,950	24,15	24,45	+0,30
3,75	1,00	1,50	2,459	144,8	10,00	1,905	24,04	24,27	+0,23
3,75	1,00	1,75	2,455	147,2	10,25	1,864	23,83	24,10	+0,27

b) Hálózatmódosító oxidot tartalmazó
háromkomponensű üvegek

Nátriumszilikátüvegekbe bevitt más egyvegyértékű oxidokat tartalmazó üvegekről sajnos nem rendelkezünk kísérleti adatokkal.

Ha nátriumszilikátüvegbe alkáli földfémoxidot viszünk be, akkor ez azonos R értékű tiszta nátriumszilikátüveggel szemben összehúzza a térfogatot, még pedig a jelenlevő alkáli földfém grammatomokkal arányosan. Magnéziumnátrium-szilikátokra a következő eredményeket kapjuk:

13. táblázat

Na₂O - MgO - SiO₂ üvegek (30)

SiO ₂ %	Na ₂ O%	MgO%	Al ₂ O ₃ %	Fajsúly g/cm ³	100 g térf.	O ⁼ -g-ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ -ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
								mért	szám.	
74,07	24,23	1,10	0,37	2,432	41,12	2,893	2,335	23,57	23,56	-0,01
75,0	22,12	2,49	0,26	2,427	41,21	2,924	2,331	23,33	23,36	+0,03
75,19	19,83	4,20	0,52	2,421	41,30	2,941	2,331	23,20	23,15	-0,05
77,09	16,05	6,10	0,68	2,410	41,50	2,997	2,310	22,76	23,83	+0,07
76,86	14,55	7,46	0,93	2,403	41,62	2,999	2,317	22,75	23,69	-0,06
78,28	11,76	9,30	0,91	2,395	41,76	3,054	2,312	22,34	23,44	+0,10

A csekély Al₂O₃ tartalom R számításánál figyelembe van véve.

14. táblázat

Na₂O - CaO - SiO₂ üvegek (19)

SiO ₂ %	Na ₂ O%	CaO %	CaO mol	Fajsúly g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ⁼ -g-ion pro 100 g	R	Egy O ⁼ -ionra eső térfogat Å ³		Eltérés
								mért	szám.	
90,00	6,00	4,00	0,071	2,311	43,27	3,168	2,114	22,65	22,58	-0,07
86,00	8,00	6,00	0,107	2,355	42,46	3,096	2,165	22,75	22,60	-0,15
86,10	10,89	3,01	0,054	2,345	42,65	3,093	2,111	22,88	22,76	-0,12
81,80	6,55	11,65	0,208	2,421	41,30	3,038	2,230	22,56	22,55	-0,01
78,0	12,0	10,0	0,178	2,455	40,73	2,971	2,290	22,75	22,72	-0,03
75,21	17,25	7,54	0,135	2,475	40,40	2,927	2,336	22,91	22,97	+0,06
74,15	20,73	5,12	0,091	2,469	40,50	2,897	2,344	23,20	23,37	+0,17
70,66	24,02	5,32	0,095	2,495	40,07	2,839	2,413	23,43	23,60	+0,17
70,70	9,11	20,19	0,361	2,585	38,76	2,866	2,441	22,44	22,38	-0,06
66,48	23,45	10,07	0,180	2,547	39,26	2,769	2,506	23,53	23,53	+0
66,78	5,98	27,24	0,489	2,654	37,68	2,812	2,527	22,24	22,06	-0,18
61,36	28,60	10,04	0,179	2,575	38,83	2,697	2,639	23,90	24,03	+0,13
61,12	10,42	28,46	0,508	2,702	37,01	2,717	2,670	22,60	22,51	-0,09
55,31	9,97	34,72	0,620	2,773	36,06	2,627	2,845	22,84	22,62	-0,22
55,26	33,87	10,87	0,195	2,610	38,32	2,597	2,823	24,48	24,66	+0,18
53,52	4,44	42,04	0,750	2,838	35,24	2,605	2,920	22,45	22,25	-0,20
52,57	39,91	7,52	0,134	2,601	38,44	2,546	2,911	25,06	25,29	+0,23
51,35	18,00	30,65	0,547	2,761	36,22	2,553	2,989	23,54	23,52	-0,02
46,86	7,98	45,16	0,806	2,863	34,92	2,498	3,203	23,20	23,05	-0,15
46,23	36,50	17,27	0,308	2,681	37,30	2,453	3,186	25,23	25,47	+0,24

A legnagyobb eltérés mindössze 0,4 %-ot tesz ki, ha a (4) egyenletből a Mg figyelembevételével kapott

$$\bar{y} = 3,8 R + 14,8 - 5 Mg^{\#} \quad (13)$$

egyenlettel számolunk, ahol $Mg^{\#}$ a 100g üvegben levő Mg grammionok száma. A rendelkezésre álló adatoknál R csak 2,310 - 2,335 közt változik.

Egészen hasonló eredményt kapunk az iparilag nagyon fontos nátron-mészüvegek esetében, melyek főleg táblaüvegek céljára használatosak.

A kapott eredményekre szintén érvényes a (4) egyenlet, ha itt a Ca összehúzó hatását ugyanolyan mértékben vesszük számításba, mint a Mg-nál, tehát

$$\bar{y} = 3,8 R - 5 Ca^{\#} + 14,9 \quad (14)$$

ahol $Ca^{\#}$ a 100 g üvegben levő Ca grammatomok száma. Látható, hogy az additív konstans is azonos a (4) egyenlet megfelelő értékével. Az $R = 2,111 - 3,203$ -ig terjedő igen széles területen az egyezés nagyon kielégítő, a maximális eltérés 0,9 %.

Stronciumtartalmú nátronüvegeket is állítottak elő, l. 15. táblázat.

15. táblázat

$Na_2O - SrO - SiO_2$ üvegek (30a)

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	SrO %	SrO mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$O^{=}$ -g-ion pro 100 g	R	$O^{=}$ -ion térf. \AA^3		Eltérés
									mért	szám.	
74,1	0,3	17,3	7,9	0,076	2,511	39,82	2,837	2,290	23,29	23,38	+0,09
70,7	0,1	17,0	11,9	0,115	2,587	38,65	2,751	2,239	23,32	23,44	+0,12
66,6	0,2	17,3	15,6	0,151	2,669	37,46	2,661	2,400	23,76	23,58	-0,18
76,0	0,2	15,4	8,1	0,078	2,496	40,06	2,869	2,258	23,17	23,24	+0,07
71,9	0,1	15,7	12,2	0,118	2,578	38,88	2,770	2,310	23,29	23,33	+0,04
68,0	0,1	15,8	16,0	0,154	2,659	37,61	2,683	2,364	23,27	23,43	+0,16
77,7	0,2	13,8	8,2	0,079	2,475	40,40	2,898	2,232	23,12	23,14	+0,02
73,5	0,3	13,9	12,0	0,116	2,557	39,11	2,799	2,257	23,19	23,13	-0,06
69,5	0,2	14,0	16,0	0,154	2,639	37,87	2,704	2,325	23,24	23,28	+0,04

A

$$\bar{y} = 3,8 R - 3 Sr^{\#} + 14,9 \quad (15)$$

egyenlet kielégítően adja vissza a méréseket; a maximális hiba $R = 2,232 - 2,400$ közt 0,76 %.

Ha a báriumoxidtartalmú nátriumszilikátüvegekre vonatkozólag végzünk hasonló számításokat, akkor a 16. táblázatot kapjuk.

16. táblázat

Na₂O - BaO - SiO₂ üvegek (31)

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	BaO %	BaO mol	Fajsúly g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ⁼ g-ion pro 100 g	R	O ⁼ ion térf. Å ³		Eltérés
									mért	szám.	
72,86	0,71	23,30	3,03	0,020	2,480	40,32	2,841	2,316	23,55	23,70	+0,15
71,46	0,68	21,95	5,98	0,039	2,518	39,71	2,792	2,322	23,61	23,70	+0,09
70,83	0,61	20,11	8,59	0,056	2,570	38,91	2,756	2,314	23,44	23,67	+0,23
68,72	0,57	19,49	11,07	0,072	2,606	38,37	2,692	2,328	23,66	23,71	+0,05
68,33	0,43	17,39	14,16	0,092	2,654	37,68	2,659	2,322	23,52	23,68	+0,16
66,33	0,58	15,89	17,28	0,113	2,715	36,83	2,589	2,320	23,61	23,66	+0,05
64,94	0,95	14,98	19,38	0,126	2,762	36,21	2,557	2,326	23,50	23,68	+0,18
62,67	1,29	11,72	24,25	0,158	2,858	34,99	2,470	2,310	23,51	23,60	+0,09
63,18	1,92	12,52	22,37	0,146	2,813	35,55	2,507	2,301	23,54	23,58	+0,04
59,97	2,47	11,20	26,15	0,170	2,884	34,67	2,419	2,311	23,79	23,60	-0,19

Az Al₂O₃ be van számítva.

Látható, hogy a bárium alig módosítja a \underline{v} térfogatot. A táblázat adataira jól illik a

$$\underline{v} = 3,8 R + 14,9 - 0,5 Ba^{\#} \quad (16)$$

egyenlet, ahol Ba[#] a 100 g üvegben foglalt Ba grammionok száma. Ez az egyenlet is a (3) egyenletből származtatható le a Ba-tartalom figyelembevételével; a maximális eltérés 0,8 %.

Ólomoxid bevitele ugyancsak módosítja a \underline{v} értékét, amelyet csekély mértékben kiterjeszt, amint a 17. táblázatból, ill. a (17) egyenletből kitűnik:

$$\underline{v} = 3,8 R + 0,5 Pb^{\#} + 14,9 \quad (17)$$

R = 2,27 - 2,55 közt a maximális eltérés 1,4 %; nagyobb R értéknél már nem kapunk jó egyezést.

Cinkoxidot tartalmazó nátriumszilikátüvegekre vonatkozó adatainkat a 18. táblázat tartalmazza. A belőlük számított \underline{v} értékek a

$$\underline{v} = 3,8 R - 2 Zn^{\#} + 14,5 \quad (18)$$

egyenlet szerint maximálisan 1,2 %-kal térnek el a mértéktől.

17. táblázat

Na₂O - PbO - SiO₂ üvegek (32, 32a)

SiO ₂ %	Na ₂ O%	PbO %	Fajsúly g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ⁼ g-ion pro 100 g	R	PbO mol	O ⁼ ion térf. Å ³		Eltérés
								mért	szám.	
72,86	22,62	3,75	2,505	39,92	2,806	2,315	0,017	23,60	23,71	+0,11
70,97	20,49	7,89	2,584	38,70	2,728	2,310	0,035	23,54	23,70	+0,16
67,78	18,65	12,56	2,636	37,94	2,613	2,316	0,056	24,10	23,74	-0,36
65,84	17,73	15,70	2,725	36,70	2,548	2,325	0,070	23,91	23,77	-0,14
64,55	15,55	19,11	2,811	35,57	2,485	2,314	0,086	23,76	23,74	-0,02
62,44	15,35	22,31	2,885	34,66	2,426	2,335	0,100	23,71	23,83	+0,12
60,88	14,00	24,46	2,927	34,16	2,362	2,332	0,110	24,01	23,82	-0,19
59,34	12,31	27,77	2,996	33,38	2,297	2,349	0,124	24,12	23,89	-0,23
70,0	25,0	5,0	2,531	39,51	2,755	2,365	0,022	23,80	23,90	+0,10
70,0	20,0	10,0	2,610	38,31	2,698	2,316	0,045	23,56	23,72	+0,16
70,0	15,0	15,0	2,701	37,02	2,639	2,265	0,067	23,28	23,54	+0,26
65,0	20,0	15,0	2,742	36,47	2,554	2,360	0,067	23,70	23,90	+0,20
65,0	15,0	20,0	2,836	35,26	2,496	2,307	0,090	23,44	23,71	+0,27
60,0	25,0	15,0	2,783	35,93	2,466	2,471	0,067	24,18	24,32	+0,14
60,0	20,0	20,0	2,887	34,64	2,409	2,414	0,090	23,87	24,12	+0,25
60,0	15,0	25,0	2,981	33,55	2,350	2,355	0,112	23,69	23,95	+0,26
60,0	10,0	30,0	3,075	32,52	2,291	2,296	0,134	23,57	23,70	+0,13
50,0	20,0	30,0	3,172	31,53	2,121	2,549	0,134	24,67	24,66	-0,01

Az első 8 üvegben még 0,40-0,56% Al₂O₃ is van, amit az O⁼g-ionokba beleszámítottam.

18. táblázat

Na₂O - ZnO - SiO₂ üvegek (33)

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	ZnO%	ZnO mol	Fajsúly g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ⁼ g-ion pro 100 g	R	O ⁼ ion térf. Å ³		Eltérés
									mért	szám.	
74,09	0,72	24,12	1,29	0,016	2,542	40,78	2,892	2,319	23,41	23,29	-0,12
73,48	0,84	21,95	3,51	0,043	2,467	40,54	2,917	2,354	23,07	23,36	+0,29
73,52	0,97	20,69	4,55	0,056	2,482	40,29	2,865	2,305	23,34	23,15	-0,19
73,36	0,94	19,52	6,12	0,075	2,505	39,92	2,860	2,308	23,17	23,12	-0,05
75,06	0,94	17,12	6,70	0,082	2,478	40,21	2,884	2,276	23,14	22,99	-0,15
72,11	0,93	17,28	9,54	0,117	2,525	39,60	2,823	2,318	23,28	23,08	-0,20
72,46	0,66	15,46	11,13	0,137	2,543	39,32	2,821	2,316	23,13	23,03	-0,10
71,94	1,85	14,76	11,39	0,140	2,550	39,22	2,826	2,292	23,03	22,93	-0,10

Bizmut-nátriumüvegeket mutat a 19. táblázat.

19. táblázat

 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ üvegek (34)

SiO_2 %	Na_2O %	Bi_2O_3 %	Bi_2O_3 mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térfogata cm^3	$\text{O}^{=}\text{g-ion}$ pro 100 g	R	$\text{O}^{=}\text{ion térf.}$ \AA^3		Eltérés
								mért	szám.	
63,82	23,78	12,40	0,027	2,717	36,81	2,589	2,438	23,60	23,74	+0,14
62,99	24,30	12,71	0,027	2,725	36,70	2,569	2,451	23,71	23,73	+0,02
56,60	22,73	20,67	0,044	2,941	34,00	2,383	2,530	23,68	23,73	+0,05
56,13	21,87	22,00	0,047	2,956	33,83	2,362	2,529	23,77	23,67	-0,10
49,65	20,83	29,52	0,063	3,171	31,54	2,177	2,636	24,04	23,79	-0,24
51,16	19,18	29,66	0,064	3,180	31,45	2,203	2,589	23,70	23,59	-0,21
47,43	18,23	34,34	0,074	3,333	30,00	2,094	2,654	23,77	23,65	-0,12
50,50	14,99	34,51	0,074	3,370	29,67	2,144	2,552	22,97	23,27	+0,30
40,74	14,24	44,92	0,096	3,763	26,57	1,874	2,764	23,53	23,67	+0,14
39,77	14,48	45,75	0,098	3,73	26,81	1,852	2,798	24,02	23,75	-0,27
33,58	13,55	52,87	0,113	4,110	24,33	1,674	2,995	24,11	24,25	+0,14

Ha a Bi grammatomok számát 100 g üvegben Bi^{\times} -gal jelöljük, akkor a

$$\underline{y} = 3,8 R - 9 \text{Bi}^{\times} + 14,9 \quad (19)$$

egyenlet $R = 2,438 - 2,995$ közt a méréseket 1,3 % maximális hibával adja meg. Látjuk, hogy a 3 vegyértékű Bi erősebben hat, mint a kétvegyértékű ionok (pl. Mg^{2+} , Ca^{2+}).

Titántartalmú nátriumszilikátüvegeknél is azt látjuk, hogy a titán erős összehúzó hatást fejt ki (20. táblázat). A \underline{y} kifejezhető alábbi egyenlettel:

$$\underline{y} = 3,8 R - 11 \text{Ti}^{\times} + 14,65 \quad (20)$$

mely szintén a (3) alapegyenletből ered (Ti^{\times} a 100 g-ban foglalt Ti grammionok száma).

20. táblázat

 $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ üvegek (35)

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	TiO_2 %	TiO_2 mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$\text{O}^{=}\text{g-ion}$ pro 100 g	R	$\text{O}^{=}\text{ion térf.}$ \AA^3		Eltérés
									mért	szám.	
74,58	1,06	22,40	2,04	0,025	2,435	41,07	2,930	2,314	23,25	23,22	-0,03
76,30	1,06	18,22	4,52	0,056	2,446	40,87	2,985	2,305	22,73	22,80	+0,07
73,56	1,30	16,98	8,06	0,102	2,467	40,54	2,976	2,381	22,58	22,58	± 0
73,00	1,25	15,95	9,89	0,123	2,483	40,27	2,974	2,403	22,46	22,43	-0,03

A Na_2O % magában foglalja a CaO nyomait, az Al_2O_3 pedig a Fe_2O_3 nyomait.

A maximális eltérés mindössze 0,3%, R értéke 2,305–2,403 közt mozgott; nem állt rendelkezésre oly üveg elemzése, melynél R ezeken a határokon kívül esett volna.

Végül a cirkóniumdioxidtartalmú nátriumszilikátüvegekre közlöm néhány mérés eredményeit az alábbi 21. táblázatban.

21. táblázat

$\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ üvegek (36)

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{ZrO}_2\%$	ZrO_2 mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$\text{O}^{=}\text{g-ion}$ pro 100 g	R	$\text{O}^{=}\text{ion térf.}$ \AA^3		Eltérés
									mért	szám.	
74,14	0,74	22,65	2,67	0,022	2,456	40,72	2,898	2,322	23,32	23,46	+0,14
72,80	1,41	22,20	3,63	0,029	2,465	40,57	2,880	2,324	23,38	23,39	+0,01
72,96	1,45	20,17	5,54	0,045	2,488	40,19	2,886	2,324	23,11	23,23	+0,12
71,97	0,91	18,96	8,53	0,069	2,521	39,67	2,858	2,350	23,04	23,09	+0,05
72,10	0,79	16,95	10,54	0,086	2,505	39,92	2,867	2,362	23,12	22,97	-0,15
65,59	1,29	21,63	11,36	0,092	2,585	38,68	2,753	2,469	23,32	23,32	± 0
65,08	1,04	18,78	15,02	0,122	2,626	38,08	2,743	2,487	23,04	23,09	+0,05
61,10	1,51	21,92	15,44	0,125	2,670	37,45	2,658	2,539	23,39	23,28	-0,11
56,38	1,29	21,26	20,96	0,170	2,753	36,32	2,597	2,694	23,21	23,40	+0,19

Ha az egy $\text{O}^{=}$ ionra eső térfogatot a

$$\underline{v} = 3,8 R - 10 \text{Zr}^{\#} + 14,85 \quad (21)$$

egyenlet szerint számítjuk, ahol $\text{Zr}^{\#}$ a Zr g-ionok számát jelenti 100 g üvegben, a maximális eltérés 0,8% ($R = 2,322 - 2,694$ közt).

Káliumszilikátüvegekben többvegyértékű ionok hasonló hatást fejtenek ki, vagyis a \underline{v} térfogatot csökkentik. A $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ rendszer üvegeinek adatait látjuk a 22. táblázatban. A fajsúlyok csak két jegyig vannak meghatározva, így az eltérések is nagyobbak.

A táblázatban levő üvegekre a

$$\underline{v} = 12 R - 13 \text{Mg}^{\#} - 0,5 \quad (22)$$

egyenlet alkalmazható $R = 2,259 - 2,667$ közt, ahol $\text{Mg}^{\#}$ a 100 g-ban levő Mg g-ionok számát jelenti. A legnagyobb eltérés 1,51%.

Látható, hogy itt is az egyszerű káliumszilikátüvegekre érvényes egyenletből kell kiindulni és a magnézium összehúzó hatását figyelembe venni, mely - nyilván a kis ionsugár miatt - igen nagy.

Kalciumoxidot és káliumoxidot tartalmazó szilikátüvegek adatait láthatjuk a 23. táblázatban. A \underline{v} térfogatokra itt is az egyszerű káliumszilikátüvegekre érvényes (5) egyenlet alkalmazható, ha a CaO összehúzó hatását is figyelembe vesszük; itt ez a hatás nagyfokú.

22. táblázat

 $K_2O - MgO - SiO_2$ üvegek (37)

$SiO_2\%$	$K_2O\%$	$MgO\%$	MgO mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$O^{=}$ -ion pro 100 g	R	$O^{=}$ ion térf. \AA^3		Eltérés
								mért	szám.	
82,00	5,50	12,50	0,310	2,34	42,74	3,096	2,270	22,92	22,62	-0,30
75,56	13,17	11,27	0,280	2,39	41,84	2,934	2,334	23,67	23,77	+0,10
73,50	24,00	2,50	0,062	2,36	42,37	2,763	2,259	25,45	25,71	+0,26
69,06	21,67	9,27	0,230	2,38	42,02	2,758	2,400	25,28	25,21	-0,07
69,00	8,00	23,00	0,571	2,50	40,00	2,952	2,571	22,48	22,82	+0,34
67,33	17,60	15,07	0,374	2,44	40,98	2,801	2,500	24,28	24,30	+0,02
63,00	34,00	3,00	0,074	2,38	42,02	2,531	2,415	27,55	27,42	-0,13
57,26	29,93	12,81	0,118	2,40	41,67	2,542	2,667	27,20	27,37	+0,17

23. táblázat

 $K_2O - CaO - SiO_2$ üvegek (22)

SiO_2 %	K_2O %	CaO %	CaO mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	$O^{=}$ -ion pro 100 g	R	Egy $O^{=}$ ionra eső térfogat \AA^3		Eltérés
								mért	szám.	
85,1	5,1	9,8	0,125	2,360	42,37	3,061	2,162	23,02	22,74	-0,28
79,3	11,6	9,1	0,162	2,412	41,46	2,925	2,210	23,52	23,56	+0,04
75,2	19,8	5,0	0,089	2,412	41,46	2,801	2,240	24,55	24,69	+0,14
72,6	10,5	16,9	0,301	2,501	39,98	2,829	2,342	23,46	23,39	-0,07
72,5	17,3	10,2	0,182	2,448	40,85	2,778	2,306	24,40	24,36	-0,04
72,2	5,4	22,4	0,399	2,546	39,28	2,858	2,380	22,82	22,77	-0,05
65,7	3,9	30,4	0,542	2,659	37,61	2,769	2,533	22,53	22,80	+0,27
65,1	10,5	24,4	0,435	2,593	38,57	2,713	2,506	23,60	23,74	+0,14
60,6	32,2	7,2	0,128	2,500	40,00	2,486	2,468	26,67	26,97	+0,30

Fenti üvegekre

$$\bar{v} = 12 R - 12 Ca^* - 1,1 \quad (23)$$

ahol Ca^* a 100 g üvegben foglalt Ca grammionok száma. A maximális eltérés $R = 2,162 - 2,533$ közt, mintegy 1,2 %. Nagyobb R értéknél már nem kapunk lineáris összefüggést. A Ca összehúzó hatása valamivel kisebb, mint a Mg-é.

Bárium-káliumszilikátokat láthatunk a 24. táblázatban.

$K_2O - BaO - SiO_2$ üvegek (39)

SiO_2 %	K_2O %	BaO %	BaO mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} -ion pro 100 g	R	Egy O^{2-} ionra eső térfogat \AA^3		Eltérés
								mért	szám.	
70,0	25,0	5,0	0,033	2,486	40,23	2,629	2,257	25,40	25,56	+0,16
70,0	20,0	10,0	0,065	2,535	39,45	2,607	2,238	25,11	25,08	-0,03
70,0	15,0	15,0	0,098	2,579	38,77	2,587	2,221	24,87	24,59	-0,28
65,0	25,0	10,0	0,065	2,598	38,49	2,495	2,306	25,61	25,89	+0,28
65,0	20,0	15,0	0,098	2,632	37,99	2,474	2,287	25,48	25,36	-0,12
65,0	15,0	20,0	0,130	2,714	36,85	2,453	2,267	24,93	24,83	-0,10
60,0	25,0	15,0	0,098	2,687	37,22	2,360	2,365	26,17	26,30	+0,13
60,0	20,0	20,0	0,130	2,766	36,15	2,338	2,343	25,66	25,75	+0,09
60,0	15,0	25,0	0,163	2,850	35,09	2,318	2,323	25,12	25,22	+0,10
60,0	10,0	30,0	0,196	2,933	34,09	2,298	2,303	24,61	24,68	+0,07
50,0	25,0	25,0	0,163	2,917	34,28	2,093	2,516	27,18	27,52	+0,34
50,0	20,0	30,0	0,196	3,004	33,29	2,072	2,490	26,67	26,92	+0,25
50,0	15,0	35,0	0,228	3,083	32,44	2,051	2,465	26,25	26,33	+0,08
50,0	10,0	40,0	0,261	3,187	31,38	2,031	2,441	25,64	25,74	+0,10

A számítás a

$$\bar{v} = 12 R - 9 Ba^{2+} - 1,2 \quad (24)$$

Ólomtartalmú káliumüvegek találhatók az alábbi 25. táblázatban.

25. táblázat

 $K_2O - PbO - SiO_2$ üvegek (40)

SiO_2 %	K_2O %	PbO %	PbO mol	Fajsúly g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} -ion pro 100 g	R	Egy O^{2-} ionra eső térfogat \AA^3		Eltérés
								mért	szám.	
70	25	5	0,022	2,471	40,46	2,617	2,245	25,67	25,67	± 0
70	20	10	0,044	2,546	39,28	2,586	2,214	25,21	25,08	-0,13
70	15	15	0,067	2,644	37,82	2,555	2,193	24,56	24,61	+0,05
65	20	15	0,067	2,697	37,08	2,697	2,257	25,20	25,37	+0,17
65	15	20	0,090	2,774	36,05	2,413	2,230	24,80	24,81	+0,01
60	25	15	0,067	2,712	36,88	2,327	2,231	26,30	26,26	-0,04
60	20	20	0,090	2,819	35,47	2,298	2,303	25,62	25,69	+0,07
60	15	25	0,111	2,917	34,29	2,266	2,271	25,11	25,09	-0,02
60	10	30	0,134	3,010	33,22	2,236	2,241	24,63	24,50	-0,13
50	20	30	0,134	3,092	32,34	2,010	2,414	26,70	26,52	-0,18

Ezek az eredmények visszaadhatók a

$$\underline{v} = 12 R - 10 \text{ Pb}^{\pm} - 1,1 \quad (25)$$

egyenlettel, a maximális hiba $R = 2,193 - 2,414$ közt kisebb, mint 0,7 %.

Az O^{\pm} ion térfogatának kialakulása és jelentősége
különböző üvegekben

Üvegek fajsúlya könnyen kiszámítható, ha ismerjük az egy O^{\pm} ionra eső \underline{v} térfogatot az illető üvegben, amit a fentiekben tárgyalt két- és háromalkotós üvegekre meghatároztunk és egyenletekkel megadtunk. Ebből a szempontból tehát vizsgálódásainknak gyakorlati jelentősége is van, mert a tárgyalt oxid-rendszerekhez tartozó, bizonyos határok közt tetszőleges összetételű üvegek fajsúlyát a fenti egyenletekkel előre meg lehet adni, még pedig általában 1%-nál kisebb hibával. A gyakorlat persze rendszerint háromnál több alkotós üvegekkel dolgozik; látni fogjuk a következő közleményben, hogy ilyenek \underline{v} térfogata ill. fajsúlya ugyancsak előre kiszámítható, még pedig aránylag egyszerű, lineáris egyenletekkel.

STEVENS (12) nemlineáris egyenletet ad meg az 1 grammatom oxigént tartalmazó üveg V térfogatára, mely szerinte egyedül R értékétől függ, ami persze nem minden esetben áll, ahogy ő maga is megállapítja. A gyakorlatilag szóba jövő határok, vagyis $R = 1,50-3,00$ közt az általa megadott konstansokkal egy, az egyenestől csak kevésbé eltérő görbét kapunk; a fentiekben közölt táblázatokban foglalt, nagy anyag azonban eléggé igazolja, hogy nem lehet pl. litiumüvegekre és ólomüvegekre ugyanazon egyenletet alkalmazni, ugyanazon konstansokkal. STEVENS a P érték (egy hálózatmódosító ionra eső O^{\pm} ionok száma) szerint is bevezet egy korlátozást, t. i. egyenlete csak akkor érvényes $\pm 2\%$ -nál kisebb hibával, ha $P > 3,9$, azaz ha az üveg nem tartalmaz túlsok fémoxidot. Az a kijelentése, hogy a hálózatmódosító ionok az üvegekben foglalnak helyet és ezért nem befolyásolják V -t, nyilván helytelen, és csak akkor okoz a fenti hibahatárnál kisebb eltérést, ha kevés fémoxid van jelen. Az általa felsorolt 44 különböző üveg közül 19-re nem áll egyenlete (megjegyzendő, hogy két üvegének megadott fajsúlya nyilván hibás, mert azonos összetételű üvegekre MOREY könyve (41) egészen más fajsúlyt ad meg).

A tetraéderhálózat geometriai sajátosságai nem is tennék érthetővé azt, hogy minden hálózatmódosító ion azonosan viselkedjék. Sokkal inkább feltételezhető ez a hálózataalkotó ionokról, mert ezeknek távolsága az O^{\pm} iontól Be, Al, Si Ge és P esetében igen kevésbé tér el. A tapasztalat valóban azt mutatta, hogy a hálózataalkotó ionokat össze kell foglalni; így csak az additív konstans változik egy kissé, ami érthető, de ez a hiba mindig kisebb 2%-nál. A következő közleményben látni fogjuk, hogy ennek figyelembevételével végzett számítás általában 1 %-nál kisebb hibával adja meg a \underline{v} -t még igen sokalkotós üvegeknél is.

Összefoglalás

Ismert kémiai összetételű és fajsúlyú üvegekben egy $O^{=}$ ionra eső \underline{v} térfogat kiszámítható. Ez lineárisan változik $R = O/(Si + B + Al + P + \dots)$ értékével, ahol a vegyjelek az egységnyi üvegmennyiségben jelenlevő g-ionok számát jelentik. Egyalkotós üvegekre ez a térfogat $21-24 \text{ \AA}^3 (10^{-24} \text{ cm}^3)$ közt van. Tisztán hálózataalkotó oxidokból állnak a $SiO_2-B_2O_3$ üvegek, ezekre $\underline{v} = 3,8 R + 15,3$ (\AA^3 -ben). Na_2O-SiO_2 üvegekre $\underline{v} = 3,8 R + 14,9$; a Na^+ ionok maguk tehát alig módosítják a térfogatot. Káliumszilikátüvegekre $\underline{v} = 12 R - 1,2$ és számos más kétalkotós szilikátüvegre alkalmazhatók más hasonló egyenletek, a maximális hiba $0,3-1,5\%$. Háromkomponensű üvegeknél az alapüveg (Na- vagy K-szilikát) egyenletéből kiindulva két esetet kell megkülönböztetni. Ha hálózataalkotó oxidot viszünk az alapüvegbe, akkor ezt egyszerűen azáltal vesszük számításba, hogy R értékét a bevitt oxid figyelembevételével számítjuk. Csak boroszilikátüvegeknél kell még egy korrekció, mely azt veszi figyelembe, hogy itt tetraéderek mellett BO_3 háromszögek is vannak jelen. Ekkor pl. $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ üvegekre a következő egyenletet kapjuk: $\underline{v} = 3,8 R + 15,1$. Ha a bevitt harmadik oxid hálózatomódosító (alkálifém-, alkáli földfém-, ólom stb. oxid), akkor korrekciót kell alkalmazni, mely az alapüveg minőségétől és a bevitt oxid minőségétől függ és koncentrációjával arányos, pl. $Na_2O-CaO-SiO_2$ $\underline{v} = 3,8 R - 5 Ca^{\equiv} + 14,9$ (Ca^{\equiv} a 100 g üvegben foglalt Ca grammionok száma). A maximális hiba itt ugyancsak néhány tized és $1,5\%$ közt van.

Irodalom

1. Zachariassen, W.H., J. Am. Chem. Soc. 54 3841 (1932)
2. Warren, B.E., Z. Krist. 86 349 (1933)
Warren, B.E., Loring, A.D., J. Am. Ceram. Soc. 18 269 (1935)
3. Winkelmann, A., Schott, O., Ann. Phys. 51 730 (1894)
4. Hovestadt, A., Everett, J.D. and A., Jena Glass, Mc Millan and Co., London, 1902.
5. Tillotson, E.W., Jr., Ind. Eng. Chem. 3 897 (1911)
6. Huggins, M.L., J. Opt. Soc. Amer. 30 420, 495, 514 (1940)
7. Huggins, M.L., Ind. Eng. Chem. 32 1433 (1940)
8. Huggins, M.L., Sun, Kuan-Han, J. Am. Ceram. Soc. 26 4 (1943)
9. Stevels, J.M., Rec. trav. Chim. 63 17 (1943)
10. Stevels, J.M., J. Soc. Glass Techn. 30 31 (1946)
11. Stevels, J.M., Progress in Theory of Physical Properties of Glass, Elsevier Publishing Co., New York, 1948.
12. Huggins, M.L., Stevels, J.M., J. Am. Ceram. Soc. 37 474 (1954)
13. Bragg, W.L., West, J., Proc. Roy. Soc. A 114 450 (1926)
14. Cousen, A., Turner, W.E.S., J. Soc. Glass Techn. 12 169 (1928)
- 14a. Shepherd, E.S., Rankin, G.A., Wright, F.E., Am. J. Sci. 4 28 305 (1909)
15. Dietzel, A., Sheybany, H.A., Verres et réfract., 2 63 (1948)
16. Peddle, C.J., J. Soc. Glass Techn. 4 3 (1920)
17. Winks, F., Turner, W.E.S., J. Soc. Glass Techn. 15 185 (1931)
18. Morey, G.W., Merwin, H.E., J. Opt. Soc. Amer. 22 632 (1932)
19. Merwin, H.E., Morey, G.W., in Morey, Properties of Glass, 2nd Ed., Reinhold Publishing Co., New York, 1954, p.403.
20. Bowen, N.L., Posnjak, E., Am. J. Sci. 5 22 193 (1931)
21. Larsen, E.S., Am. J. Sci. 4 28 268 (1909)
22. Mervin, H.E., Morey, G.W., in Morey, Properties of Glass, 2nd Ed., Reinhold Publishing Co., New York, 1954, p.403.
23. Eskola, P., Am. J. Sci. 4 331 (1922)
24. Weiller, P., Sprechsaal 43 726 (1910)
25. Faick, C.A., Young, J.C., Hubbard, D., Finn, A.N., J. Research Nat. Bur. Standards 14 133 (1935)
26. English, S., Turner, W.E.S., J. Soc. Glass Techn. 7 155 (1923)
27. Lai, C.F., Silverman, A., J. Am. Ceram. Soc. 11 535 (1928)

28. C.A.Becker, Sprechsaal 67 137 etc (1934)
29. Lai,C.F., Silverman, A., J.Am.Ceram.Soc. 13 393 (1930)
30. English,S., Turner,W.E.S., J.Soc.Glass Techn. 4 153 (1920)
30a.
31. English,S., Turner,W.E.S., J.Soc.Glass Techn. 11 425 (1927)
32. Peddle, C.J., J.Soc.Glass Techn. 4 46 (1920)
33. English,S., Turner,W.E.S., Winks,F., J.Soc.Glass Techn. 11 300 (1927)
34. Ugyanazok, no. 12 287 (1928)
35. Riegel,E.R., Sharp,D.E., J.Am.Ceram.Soc. 17 88 (1934)
36. Sheen, A.R.,Turner,W.E.S., J.Soc.Glass Techn. 8 187 (1924)
37. Dimbleby,V. et al., J.Soc.Glass Techn. 11 52 (1927)
38. Roedder,E.W., Am.J.Sci 249 81 (1951)
39. Peddle,C.J., J.Soc.Glass Techn. 5 228 (1921)
40. Ua.,no. 4 320 (1920)
41. Morey,G.W., Properties of Glass, 2nd Ed., Reinhold Publishing Co.,
New York, 1954.

Érkezett: 1957. december 16-án.

AZ AlCl_3 KRISTÁLYSZERKEZETÉRŐL

Sasvári Kálmán

Az AlCl_3 kristályszerkezetét első ízben Ketelaar (1) határozta meg 1935-ben. Ebben helyesnek bizonyult a Cl atomok elrendezése, amely szerint ezek közbős szoros illeszkedésű vázat alkotnak. Az anionvázbán kijelölhető hexagonális cella méretei:

$$\begin{aligned} a_H &= 5,92 \text{ \AA} \\ c_H &= 17,52 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (1)$$

Az Al-ionok a megadott váz téridomaiban vannak elhelyezve, úgy, hogy monoklin szimmetria alakul ki. A monoklin cella c tengelye a hexagonális cella test-átlójának $1/3$ -a és így ennek adatai

$$\begin{aligned} a &= 5,92 \text{ \AA} \\ b &= 10,22 \text{ \AA}; \beta = 108^\circ \sim 180^\circ - \arctg\left(\frac{c_H}{a_H}\right) \\ c &= 6,16 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (2)$$

Az Al-ionokat Ketelaar eredetileg párosával egy-egy oktaéderben helyezte el, így a két Al-ion $0,64 \text{ \AA}$ távolságra lenne egymástól. Az Al-ionok ilyen közeli elhelyezése teljesen lehetetlen, de a röntgendiagramban ez azért nem tűnik fel, mert a Cl-ionok mellett az Al-ionok szórása csak kis mértékben járul hozzá a reflexiók erősségéhez.

Ketelaar által megadott első szerkezetben Al_2Cl_6 -molekulák vannak jelen. Palmer és Elliott (2) elektrondiffrakcióval telített gőzben kimutatott ilyen összetételű molekulákat, amelyek azonban szerkezetileg éllel kapcsolódó két AlCl_4 -tetraéderből állnak. Ugyancsak Al_2Cl_6 -molekula létezéséről számol be Gerding és Smit (3) folyékony és szilárd AlCl_3 -on végzett Raman-spektroszkópiai vizsgálatok alapján.

Ketelaar és munkatársainak (4) 1947-ben végzett újabb vizsgálatai kimutatták, hogy a röntgenreflexiók mért erőssége sokkal jobban megközelíthető számításokkal, ha a tetraéderes molekula-elrendezés helyett egyenként oktaéderes térközbősbe helyezik az Al-ionokat. Ezáltal az Al_2Cl_6 -molekula létezését szilárd fázisban feladták és eljutottak az általuk legutóbb megadott rétegrácsához, amely ellentétben van Gerding és Smit megállapításával. Ellenben egyrészt a jobb intenzitás egyezés, másrészt az a tény, hogy Gerding és Smit dolgozatából megállapítható, hogy a szilárd és folyékony fázisban kapott Raman-spektrumok nem egyeznek olyan jól, mint azt az AlBr_3 és AlJ_3 esetében találták, arra enged következtetni, hogy az Al_2Cl_6 -molekulának szilárd állapotban való létezését nem tekinthetjük bizonyítottottnak. Így Ketelaar legújabb szerkezetét helyesnek kell elfogadnunk.

Ennek a megállapításnak határozottabb alátámasztása tette indokolttá, hogy a jelen dolgozatban a szerző bemutassa, hogy Ketelaar legutóbb megadott szerkezetéhez jutunk akkor is, ha a probléma megoldását az ionkristályok szoros illeszkedésének már másutt (5, 6) tárgyalt törvényszerűsége alapján közelítjük meg.

Induljunk ki az elemi test adataiból és vegyük figyelembe, hogy Biltz és Voigt (7) vezetőképesség-mérése alapján a kristály ionos kötésű.

Az elemi test adataiból az egy Cl-ra eső térfogat $v_{Cl} = 29,7 \text{ Å}^3$ lényegesen kisebb, mint az, amit akkor kapunk, ha az $1,81 \text{ Å}$ sugarú Cl-ionok legszorosabb illeszkedésben vannak ($33,5 \text{ Å}$). Ilyen alapon állította Ketelaar, hogy a szerkezet a Cl-ionok legszorosabb illeszkedésén alapul.

Szabályos szoros illeszkedésű anionsikban a kijelölhető rombos cella alapjának két tengelyhosszúsága

$$\begin{aligned} a &= a' \cdot \sqrt{3} \\ b &= 3 \cdot a' \end{aligned}$$

ha a' két szomszédos ion távolsága. Ha ezt a két tengelyt Ketelaar által (2)-ben megadott monoklin cella a és b tengelyével azonosítjuk, akkor mindkét egyenletből egyformán azt kapjuk, hogy

$$a' = 3,42 \text{ Å} \quad (3)$$

Ez nyilvánvalóan azt jelenti, hogy az anionsikokban a Cl-ionok eléggé szabályosan helyezkednek el, de közelebb vannak egymáshoz, mint a Cl-ion sugarából számított távolság ($3,62 \text{ Å}$).

A kationok a szoros illeszkedésű anionváz téridomaiban helyezkednek el olyan elrendezésben, hogy monoklin szimmetriát kapjunk.

A szabályos szoros illeszkedésű anionváz tetraéderes téridomaira

$$r_A + r_X = a' \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,22 \text{ Å} \quad (4)$$

ha $a' = 3,62 \text{ Å}$. Ez az ionsugarakból számítható $r_{Cl} + r_{Al} = 1,81 + 0,57 = 2,38 \text{ Å}$ távolsághoz képest kicsi, tehát a rácsnak ki kellene tárgulni ahhoz, hogy az Al-ionok a tetraéderes helyeken elférjenek. Ezzel szemben a rács az $a' = 3,42 \text{ Å}$ értéknek megfelelően összehúzódik. Ezért az Al-ionok tetraéderes elrendezését ki kell zárni.

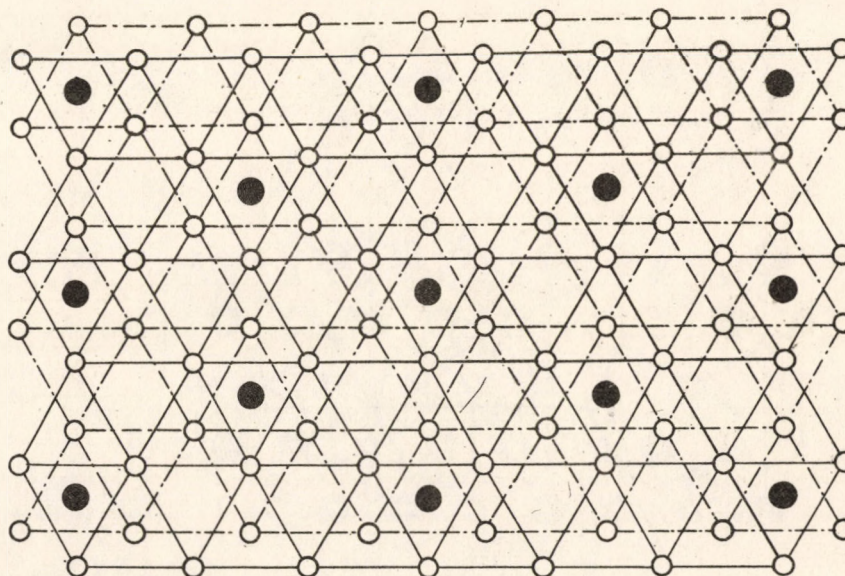
A rács összehúzódása itt az ionsugarak ismert értékének a rovására történik és arra vezethető vissza, hogy az Al-ion a Cl-ionokat erősen polarizálja, s ezért nem tisztán ionos a kötés. A rácsnak az a' fenti megadott értékével kifejezhető szabályos zsugorodása esetén az oktaéderes térközökre

$$r_A + r_X = \frac{3,42}{\sqrt{2}} = 2,42 \text{ Å} \quad (5)$$

alig nagyobb, mint az ionsugarak összege ($2,38 \text{ Å}$), ami a kationok és azokat körülvevő anionok érintkezéséhez szükséges. Ez, a figyelembe vett zsugorodás mellett, a harmadik kristálytani irányban elképzelhető torzulással még megvalósulhat.

Ilyenformán azt várhatjuk, hogy az Al-ionok oktaéderes térközökben vannak elhelyezve. A kémiai összetétel szerint a szoros illeszkedésű anionvázban az oktaéderes helyek száma háromszor annyi, mint a kationok száma. Ha az Al-ionokat ezekben a Pauling-féle koordinációs elv figyelembevételével akarjuk elhelyezni, akkor az Al-ionokkal betöltött oktaéderek minden csúcsának egy másik oktaéderével közönsnek kell lenni.

Ha az anionok hatszöges szoros illeszkedését tételezzük fel, akkor ez megvalósítható lenne úgy, hogy lapokkal érintkező oktaéderoszlopok egyharmadát töltenék be az Al-ionokkal, amint azt az 1. ábra szemlélteti. Ez azonban kevésbé



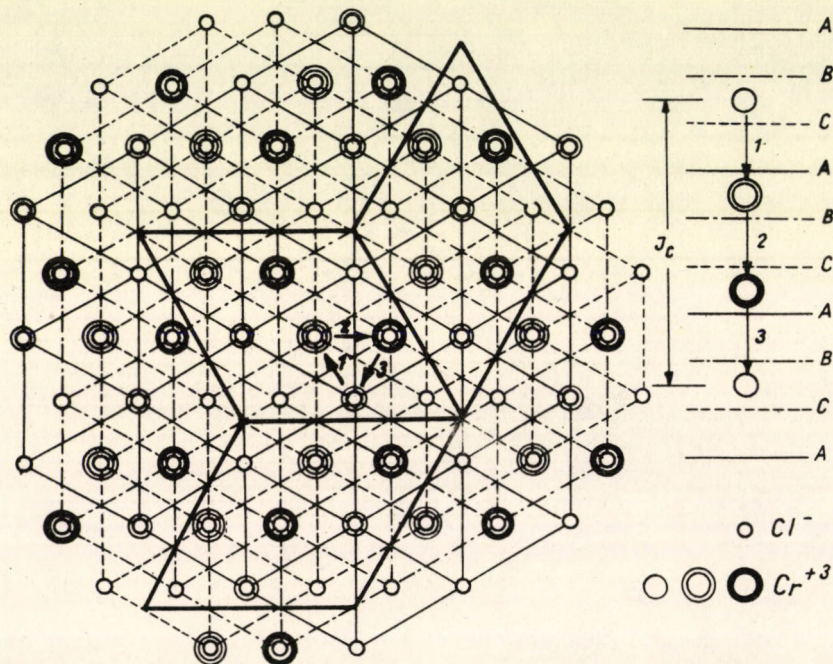
1. ábra. Hatszöges szoros illeszkedésű anionváz, a szoros illeszkedésű anionsikokra merőleges vetületben. Az oktaéderes térközök egyharmada alumínium ionokkal van betöltve és ezek az oktaéderek lapokkal csatlakozva a rázs síkjára merőleges oszlopokat alkotnak

egyenletes kationeloszlás lenne, de nem is valósul meg, mert akkor a c identitástávolság hatoda lenne a c_H irányban talált értéknek. Minthogy a c_H identitás hét egymásutáni szoros illeszkedésű anionsik távolságával egyenlő, ki kell zárni az anionok hatszöges szoros illeszkedésének lehetőségét. Marad tehát az anionokra a köbös szoros illeszkedésének lehetősége. Ebben az oktaéderek csak éllel vagy csúcsokkal kapcsolódnak egymáshoz, ezért a Pauling-féle koordinációs elvet csak úgy lehet kielégíteni, ha egy síkközön belül az oktaéderes helyek $2/3$ -át töltjük be Al-ionokkal. Ilyenformán csak minden második síkközben lehetnek Al-ionok és a c_H -tengely irányában csak minden negyedik ilyen betöltött síkköz - réteg - lesz az elsővel identikus, ami a c_H irányban mért identitástávolságnak éppen megfelel.

Ezek szerint az $AlCl_3$ csak rétegrács lehet olyan rétegekkel, amelyeket a $CrCl_3$ -nál és $Al(OH)_3$ -nál is ismerünk. Az egymásután következő rétegek geometriailag mind csak azonosak lehetnek, ellenben egymáshoz való helyzetüket illetőleg két esetet lehet megkülönböztetni.

Ha a köbös szoros illeszkedésű anionváz minden második síkközébe az imént leírt kationelrendezést illesztjük be, akkor olyan rétegeket kapunk, amelyek között bármely két szomszédos réteg párhuzamos eltolással egymásba

vihető át. Ez az eltolás mindig párhuzamos, az adott kationelrendezés mellett, a köbös szoros illeszkedésű vázba állítható hexagonális elemi test-kisebbik testátlójával. Mivel ez a hexagonális cella háromféleképpen választható meg, egymáshoz képest 120° -os elforgatásban, a szomszédos rétegek egymáshoz viszonyított helyzete is háromféle lehet, aszerint, hogy a három lehetséges eltolási irány közül melyikkel párhuzamos eltolással vihetők egymásba. Egy kristályrácsban belül az egymásután következő rétegek kationeloszlását eszerint úgy választhatjuk meg, hogy vagy a háromféle eltolás mindegyike szerepeljen, vagy pedig az



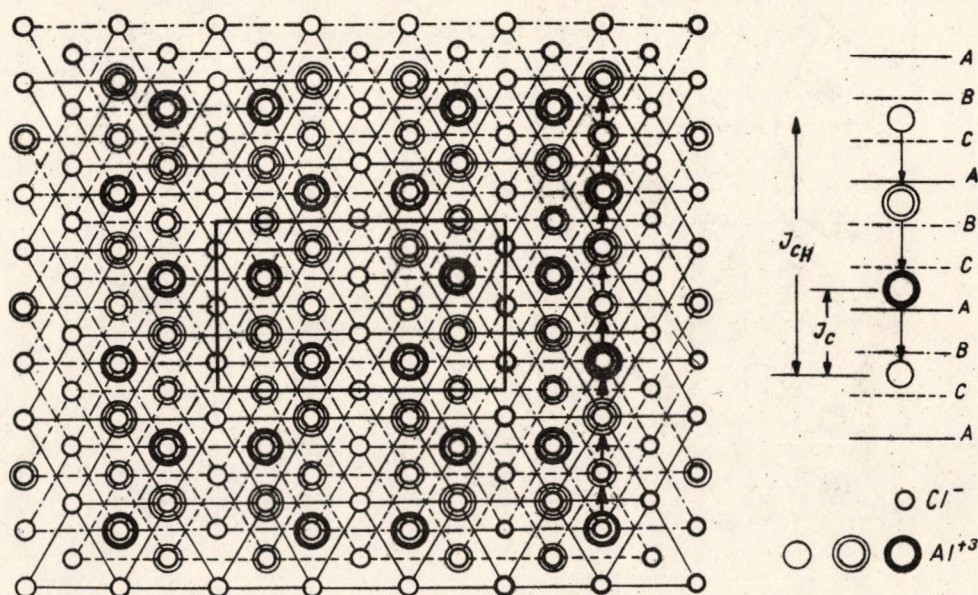
2. ábra. A CrCl_3 ionelrendezése. Az ábra jobboldalán az anionsíkok és kationelrendezés jelölése és azok térbeli egymásutánja látható. További magyarázat a szövegben található

egész rácson végig ugyanazon irányú eltolással viuessük a szomszédos rétegeket egymásba. Az eltolási lehetőségek ezen kétféle megválasztása két különböző kristályrácsra vezet.

Ha a köbös szoros illeszkedésű anionvázban egy kiindulási réteg kationeloszlását az egymásután következő rétegekbe úgy vesszük tovább, hogy valamilyen sorrendben a háromféle eltolás mindegyike szerepeljen, akkor az egymásután következő rétegek, az eltolások sorrendjétől függően, jobbra vagy balra forgó háromfogású csavartengellyel (3_1 vagy 3_2) vihetők egymásba. Ezt mutatja be egyik változatban a 2. ábra, amelyen az egymásfeletti párhuzamos rétegeknek a réteg síkjára merőleges vetülete látható szkematikus ábrázolásban. Az egymás alatt következő rétegeket és azok kationeloszlását az ábra jobboldalán levő szkematikus rajz jelölései alapján könnyen felismerhetjük. Itt a vízszintes vonalak a szoros illeszkedésű anionsíkoknak a rétegekkel párhuzamos vetületét jelentik, - a köbös szoros illeszkedés három különböző helyzetű síkja három különböző jelöléssel ábrázolva - a körök pedig a három egymás alatt következő kationeloszlás

jelölését mutatják a megfelelő anionsikpárok között. Az ábrán ki van jelölve a három különböző hexagonális cella alapja és a számozott nyilak a három fajta csúsztatási iránynak a rétegekre merőleges vetületét jelentik. A csúsztatások sorrendjét a nyilak mellé írt számok mutatják. Ilyenkor hexagonális szimmetriájú kristályrácsot kapunk, amelynek elemi teste az előzőekben említett azonos. Ezzel az esettel találkoztunk a CrCl_3 ismert szerkezetében.

Ha az egymásutáni rétegek egymásba való eltolása a kristályrácsra végig mindig ugyanazon iránnyal párhuzamosan történik, amint azt a 3. ábra szemlélteti és még figyelembe vesszük, hogy az említett kationeltolás mindig az előzővel identikus anionkörnyezetbe vezet, arra a megállapításra jutunk, hogy a



3. ábra. Az AlCl_3 ionelrendezése. Az ábra jobboldalán az anionsikok és kationelrendezés jelölése és azok térbeli egymásutánja látható. További magyarázat a szövegben található

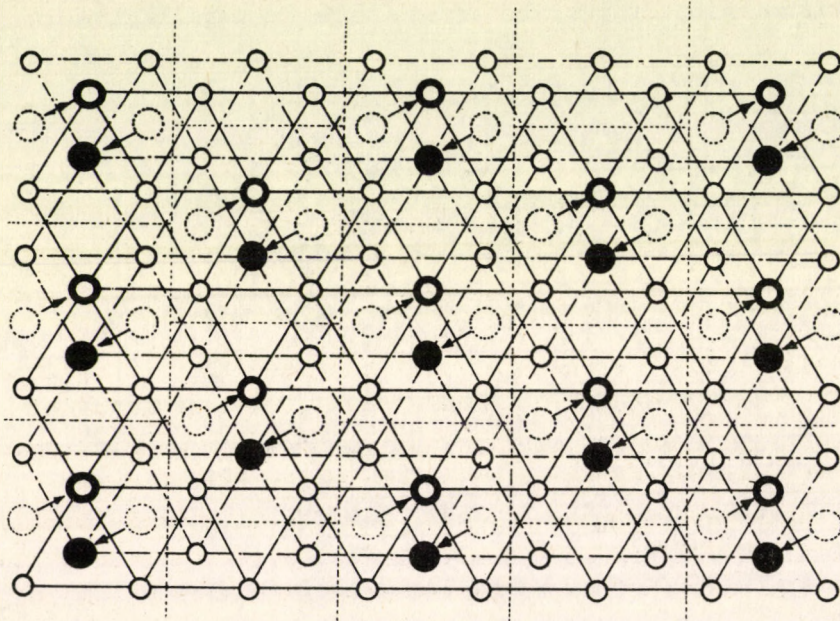
hexagonális cella testátlójának $1/3$ -a - egy eltolás hossza - kristálytani identitástávolság. Ilyen esetben ez lesz az elemi test valódi c tengelye és hexagonális cella helyett monoklin cellához jutunk. Ez az eset áll fenn az AlCl_3 -nál.

Az így levezetett rácsban az elemi test mérete és az egyes ionkoordináták csak közelítő értékekkel adhatók meg. A pontos numerikus értékeket a röntgendiffrakciós felvételekből kell meghatározni, amivel azonban a rácsfelépítés lényegén már nem változtatunk.

Igy csupán rácsgeometriai megfontolások az ionrács kialakulásának másutt (6) már részletezett alapfeltételei mellett az AlCl_3 legutóbb (1) röntgenográfiailag meghatározott szerkezetéhez vezetnek. A szilárd fázisban eszerint Al_2Cl_6 -molekula nem létezik és ez az oka, hogy a Raman-spektrumokkal sem tudták (3) a molekula létezését szilárd fázisban meggyőzően igazolni. Az itt alkalmazott rácsgeometriai megfontolásokat továbbvezetve képet alkothatunk magunknak a szilárd fázis megszűnését követő Al_2Cl_6 -molekulaképződés mechanizmusáról is.

Amikor hőmérsékletemelkedés közben az AlCl_3 szilárd fázisból folyékonyba megy át, a kristályrács szétesését úgy lehet elképzelni, hogy először a

rétegek közti laza kötés szakad meg - itt részben ionos és részben van der Waals kötést tételezhetünk fel - s utána esnek szét a rétegek azáltal, hogy az Al-ok a meglazult rétegeken belül átrendeződnek oktaéderes térközökből a tetraéderes térközökbe és Al_2Cl_6 -molekulák keletkeznek. Ennek a kationátrendeződésnek, ill. molekulaképződésnek a mechanizmusát a 4. ábra szemlélteti, amelyen az AlCl_3 -kristályrács egy rétegének vetülete látható szkematikusan ábrázolva a rétegre merőleges vetületben. Az Al-ok az átrendeződésnél a nyilak irányában tolódhatnak el a szomszédos tetraéderes térközökbe, minek következtében a rétegekben gyakorlatilag a Palmer és Elliot által adott Al_2Cl_6 -molekulák alakulnak ki, anélkül,



4. ábra. Az AlCl_3 kristályrácsának egyetlen rétege. A pontozott nagy körök a kationelrendezést mutatják a kristályrácsban. A folytonos vonallal kihúzott nagy körök azt a kationelrendezést mutatják, amely a szublimáció hőmérsékletén az Al_2Cl_6 molekulák képződése után áll elő, mielőtt a rétegek maguk is szétesnének. A rétegen belüli kationátrendeződés módját a nyilak jelzik

hogy a réteg anionjai helyzetüket megváltoztatták volna. A rétegekben így kialakult Al_2Cl_6 -molekulákat szaggatott vonalakkal kijelölt négyszögek különítik el egymástól. A réteg megszűnése csak a molekulák kialakulása után következik be, amint az azok közötti kötési erő megszűnik.

Abból, hogy az AlCl_3 könnyen szublimálható, viszont a lassú szublimációt követő lecsapódásnál lemezes kristályok keletkeznek, arra következtethetünk, hogy a molekulák között valami kevés kötési erő létezhet - nem tökéletes a molekulán belül a kovalens kötés - és így a réteg csak akkor esik szét, amikor a hőmozgás ezt a kötési erőt legyőzi. Viszont lecsapódásnál a hőmozgás csökkenésével a molekulák közti kicsiny erők kerülve túlsúlyba, a molekulák a rétegalkulás szerint fognak egymás mellé helyezkedni. S a rétegek a hőmérséklet csökkenése közben az előbbi mechanizmus megfordításával alakulnak ki, amikor az Al-ok ismét az oktaéderes térközökbe kerülnek át. Ilyen rétegek egymásra helyezkedése vezet a makroszkopikus kristálylemezekhez.

A 4. ábrán szemléltetett mechanizmus reverzibilis, vagyis a szilárd fázis túlsúlyban ionos kötése túlsúlyban kovalens kötésbe megy, amikor a hőmérséklet emelkedése közben az Al_2Cl_6 molekulák keletkeznek és viszont visszatér a túlsúlyban ionos kötés a hőmérséklet csökkenése közben, amikor az Al ismét az oktaéderezes térközökbe kerül. Ez a jelenség csak úgy érthető meg, ha feltesszük, hogy az Al és Cl atomok egymásra gyakorolt hatása az elektronkonfigurációk megváltozásában nyilvánul meg, de ez a hatás a hőmérséklettől függően változik, úgy hogy a főként ionos kötés a főként atomos kötésbe menjen át és viszont. Sajnos ma még ennek mibenlétét nem látjuk, de rácsszerkezeti megfontolásokból mind világosabbá válik, hogy ilyen tényezők játszanak szerepet a rács geometriájának kialakulásánál és annak változásánál.

Összefoglalás

Kiindulva az AlCl_3 elemi testének méreteiből és abból a tényből, hogy Biltz és Voigt vezetőképesség-mérései alapján az AlCl_3 kristályrácsában ionos kötésnek kell jelen lenni, rácsgeometriai megfontolások alapján a szerző levezette az AlCl_3 kristályrácsát. Ez azonos azzal, amelyet Ketelaar és munkatársai határoztak meg 1947-ben röntgendiffrakciós módszerrel. Így igazolva látszik, hogy az AlCl_3 kristályrácsában Al_2Cl_6 -molekulák nem létezhetnek, amint azt Gerding és Smit Raman-spektrumok alapján hitték. A szerző szemléletes képet ad arról a mechanizmusról, amely a kristályrács egyes rétegeinek kationátrendeződésével a kristályrácsot a szublimáció hőmérsékletén az Al_2Cl_6 -molekulákba viszi át, amelyek a folyékony és gőz-fázisra jellemzők; viszont hőmérsékletcsökkenés közben fordított irányban a molekulákból az ionos rétegrácshoz vezet. Ezzel a magyarázattal igazolva látszik, hogy az AlCl_3 kristályrácsában a kötés főként ionos, viszont az Al_2Cl_6 -molekulákban főként kovalens.

Irodalom

1. J.A.A. Ketalaar, Z.Krist. 90, 237, 1935.
2. K.J.Palmer, N.Elliot, J.Amer.Chem.Soc. 60, 1852, 1938.
3. H.Gerding, E.Smit, Z.phys.Chem. B 50, 171 1941.
4. J.A.A.Ketalaar, C.H.Mac Gillavry, P.A.Renes: Rec.trav.chim. 66, 501. 1947.
5. K.Sasvári, A.Zalai, Acta Geol, 4, 415, 1957.
6. K.Sasvári, Acta Physica 8, 245, 1957.
7. W.Biltz, A.Voigt, Z.anorg.allg.Chem. 126, 39, 1923.

Érkezett: 1957. december 21-én.

A γ - Al_2O_3 KATALIZÁTORHORDOZÓ ELŐÁLLÍTÁSÁRÓL
ÉS TERMÍKUS KEZELÉSÉRŐL

Sasvári Kálmán és Zalai András*

A γ - Al_2O_3 katalizátorhordozót termikus dehidratálással az alumínium-hidroxidokból állítjuk elő. Tulajdonságai lényegesen függenek a fajlagos felületétől.

A fajlagos felület nagysága részben a kristályos anyag szemcsenagyságával, legfőképpen azonban a részecskénagysággal változik. A γ - Al_2O_3 katalizátorhordozó az előállításához használt kiindulási anyag minőségétől és az előállítás módjától függően különböző szemcsenagysággal állítható elő. A γ - Al_2O_3 kristályszemcséi mindig kisebb-nagyobb pórusú, egymással összefüggő konglomerátumokat, ún. részecskéket alkotnak. Ezért a fajlagos aktív felület a katalizálendő reakcióra vonatkoztatva sohasem egyenlő a kristályszemcsék összfelületével, hanem a részecskék azon szabad felületével, amelyet a reakcióban résztvevő molekulák a részecskék pórusain át még meg tudnak közelíteni.

A szerzők megvizsgálták a hidrargillit, bayerit, a közvetlen kicsapással előállított böhmít és az ezekből nyert γ - Al_2O_3 fajlagos aktív felületét és szemcsenagyságát annak megállapítása végett, hogy miként lehet a legstabilabb katalizátorhordozót legnagyobb fajlagos aktív felülettel előállítani. A fajlagos aktív felületet BET-módszerrel (1) N_2 adszorpciója, a szemcsenagyságot pedig Jones módszerével, (2) az interferencia-gyűrűk kiszélesedése alapján határozták meg.

A vizsgálathoz a hidrargillit lassú kicsapással és hosszú kristályosítási idővel készült (3). Ez esetben a hidrargillit szemcsenagysága mindig 150 és 200 Å között volt és böhmítbe való átalakulása után, amely 200° feletti hőmérsékleten ment végbe, 80 Å-re csökkent, ugyanakkor a böhmít aktív felületét 140-150 m²/g-nak mértük.

A vizsgálatok szerint a katalizátorhordozó fajlagos felülete a termikus kezelés közben folyamatosan csökken. Ez könnyen megérthető, mivel ugyanazon kristálymódosulaton belül hőkezelés közben a kristályszemcsék megnőnek. A szerkezeti átalakulásnál, amely a termikus kezelést követi, mindig ugrásszerűen csökken a szemcsenagyság, de nem okoz észlelhető változást az aktív felületben. Hidrargillitből kiindulva az adódott, hogy a hőkezeléssel keletkezett γ - Al_2O_3 szemcsenagysága 60-65 Å közé állt be és az aktív felület mindig 120 m²/g alá esett.

A bayerit előállítása széndioxidos kicsapással történt (4). A dehidratációnál ez a kristályos módosulat sok tekintetben a hidrargillithez hasonlít.

A böhmít előállításánál a szerzők Weiser (5) után a hideg gyors kicsapást alkalmazták. Ily módon mindig igen finom szemcsés kristályos anyagot

*Nagynyomású Kísérleti Intézet, Budapest

lehetett nyerni, amelynek szemcsenagysága 38-40 Å-t soha nem haladta meg, viszont a fajlagos felület legtöbbször elérte a 210 m²/g-ot. Ebből a készítményből dehidratációval keletkező γ -Al₂O₃ szemcsenagysága legtöbbször 35-40 Å volt 200 m²/g fajlagos felülettel. Már 350 C° hőmérsékleten tisztán a γ -Al₂O₃ módosulat jelentkezik, amelynek szemcsenagysága 500 C° hőmérsékleten történő huzamos hőkezelés után csak kb. 50 Å-ig nő meg, mégis a fajlagos felület ritkán esik 160 m²/g alá. Így könnyen belátható, hogy a közvetlen kicsapással készített böhmitből előállított γ -Al₂O₃ sokkal nagyobb és stabilabb fajlagos felületet ad, mint amikor a γ -Al₂O₃ előállításához hidrargillitből vagy bayeritből indulunk ki.

Érdekes, hogy a γ -Al₂O₃-nak α -Al₂O₃-ba való átalakulási hőmérsékletét tekintve, a bayerit inkább a közvetlen kicsapással nyert böhmithez hasonlít, mint a hidrargillithez, mert amíg a hidrargillitből kiindulva már 950-1050 C° hőmérsékleten eljutunk az α -Al₂O₃-hoz, addig a bayerit és közvetlen kicsapással készült böhmit hőkezelésekor csak 1150-1200 C° feletti hőmérsékleten indul meg az α -Al₂O₃-ba való átalakulás. Ennek az eltérő viselkedésnek okát ma még nem ismerjük, de nagyon valószínű, hogy a szennyezés és a rácson belüli kationeloszlás, amely a γ -Al₂O₃ kristályrácsában az előállítás körülményei szerint változik, fontos szerepet játszanak.

A fajlagos aktív felületnek a hőkezelés közben végbemenő monoton csökkenése megérthető a szemcsenövekedés következményeképpen. Azonban az, hogy a hőkezelés közben fellépő szerkezeti változás az ugrásszerű szemcseméret csökkenéssel nem tudja befolyásolni a fajlagos aktív felületet, nyilvánvalóan bizonyítja, hogy az aktív felület közvetlenül a részecskénagysággal függ össze, amely viszont a szerkezeti átalakulásnál ezek szerint nem változhat.

Ez a megállapítás jogosultnak látszik, ha figyelembe vesszük a pszeudomorfózt, amely az alumíniumhidroxidok termikus elbomlásánál mindig jelentkezik. Amint szerzők más helyen már megállapították (6), a termikus elbomlaskor előálló vízvesztést modellszerűen úgy képzelhetjük el, hogy megfelelő számosságban szoros illeszkedésű anionsikok lépnek ki a rácsból és ezt követően a rács a szoros illeszkedésű síkokra merőleges irányban zsugorodik anélkül, hogy közben a szemcsék külső alakja és nagysága megváltoznék. Ebből következik, hogy a dehidratáció után az eredeti kristályszemcsék egymással lazán összefüggő azonos orientációjú kristályszemcsékből állnak anélkül, hogy külső alakjuk és nagyságuk megváltozott volna, ilyen értelemben a szemcsenagyság csökkenése a részecskék alakjára és fajlagos felületére nem lehet befolyással. De természetesen változik a fajlagos felület akkor, amikor hőkezelés közben a kristályszemcsék megnőnek. Ez a növekedés a szomszédos szemcsék rovasára történik, és így elképzelhető, hogy hőkezelés közben a részecskék felülete egyrészt lesimul, másrészt a pórusok egy része annyira leszűkül, hogy a reakcióban résztvevő molekulák számára átjárhatatlanná válik.

Irodalom

- 1) Brunauer S.: The Adsorption of Gases and Vapors, p. 286;
Princeton University Press, Princeton 1945.
- 2) Jones, F.W.: Proc. Roy. Soc. 166, 16, 1938.
- 3) Havestadt, L. und Fricke, R.: Z.anorg. allg. Chem. 188, 379, 1930.
- 4) Fricke, R. und Jucaitis, P.: Z. anorg. allg. Chem. 191, 132, 1930.
- 5) Biltz, W., Lehrer, G.A., Meisel, K.: Z. anorg. allg. Chem. 172, 292, 1928
- 6) Sasvári K. und Zalai A.: Acta Geol. Acad.Sci.Hung. 4, 415, 1957.

Érkezett: 1957. december 21-én.

Makromolekuláris Osztály Közleménye

Vezető: Tüdős Ferenc
a kém. tud. kandidátusa

VINILACETÁT POLIMERIZÁCIÓJÁNAK KINETIKÁJA ÉS
MECHANIZMUSA DIALLILFORMÁL JELENLÉTÉBEN

Szántó István és Hardy Gyula

Térhálós polimerek tanulmányozásának nagy az elméleti és gyakorlati jelentősége. Ezen polimerek képződése és szerkezete viszonylag kevésbé tanulmányozott terület. Jelen munkánk célja az volt, hogy megvizsgáljuk vinilacetát és diallilacetát kopolimerizációjának kinetikáját, valamint mechanizmusát, különös tekintettel a kezdeti és a végső szakaszra.

Kopolimerizáltunk vinilacetátot diallilformállal (az utóbbi moláris koncentrációja 0,06–0,7 mol százalék volt) szuszpenzióban levegő jelenlétében. Az így előállított kopolimererek részben oldódtak acetonban (34,2–15,0 súlyszázalék oldhatatlan maradék). Ezeket a polimereket abszolút metanolban szaponosítottuk el, katalizátorként káliumhidroxidot használtunk. (Az oldható és oldhatatlan rész együtt maradt). Ezekben a gyengén térhálósított polivinilalkoholokban meghatároztuk a keresztkötések számát, a formál kötések savas hidrolízise útján felszabadult formaldehid mennyiségi meghatározásával.

Néhány mérési adatot az alábbi táblázat tartalmaz:

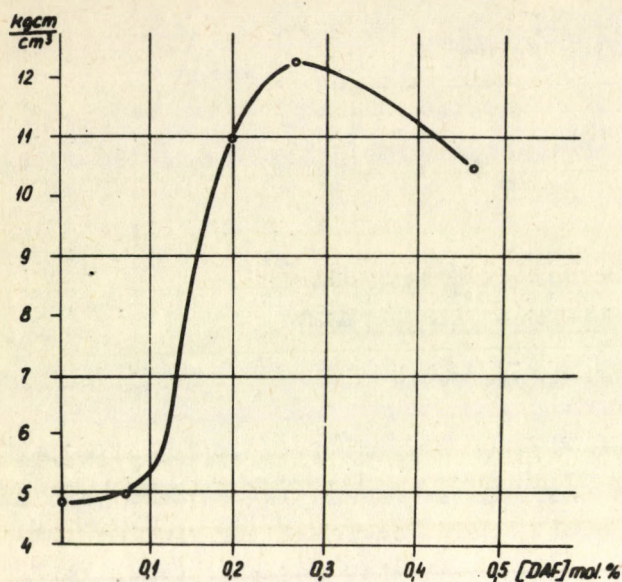
A reakciós elegy diallilformál tartalma:	Diallilformál mennyisége a polimerben:	Egy makromolekuláris láncra eső maximális hid szám:
0,1 mol %	0,06 mol %	0,6
0,3	0,14	1,02
0,5	0,20	1,21
0,7	0,27	1,5

A savas hidrolízis után nyert lineáris makromolekulák mol-súlyát meghatároztuk viszkozimetriken. A formaldehid analízis, valamint a molsúlymeghatározás adatait egybevetve ki lehetett számítani az egy makromolekulára eső maximális hidszámot.

Az így nyert gyengén térhálósított polivinilalkoholok préselhetők. Az 1. ábra mutatja a reakciós elegy diallilformál tartalmának függvényében ez egyes polimerek fajlagos ütési szilárdságát.

A szuszpenziós polimerizációnál megfigyeltük, hogy 1,0–1,5 mol % diallilformál jelenléte a reakciós elegyben megállítja a polimerizációt, ezért ezt a kérdést alaposabb vizsgálat tárgyává tettük.

Vinilacetátot 0,1–1,0 mol % diallilformál jelenlétében polimerizáltunk



1. ábra.

eredményeit a 4. ábra mutatja.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a diallilformál egyrészt csökkenti a vinilacetát polimerizációjának sebességét, másrészt diallilformál koncentrációjának növekedésével arányosan csökken a lineáris molekulálancok hossza. A polimerek extrakciós görbéi azt mutatják, hogy 0,5-től 1,5 mol % diallilformál jelenlétében a gélképződés optimális, mivel ebben a tartományban 99,5 % a géltartalom. Metilmetakrilát és diallilacetát esetében (0,00434–10,98 mol % diallilacetát tartalomnál) oxigén távollétében 70°-on nem kaptunk oldhatatlan terméket. Ezen jelenség okának tisztázása további vizsgálataink tárgya lesz.

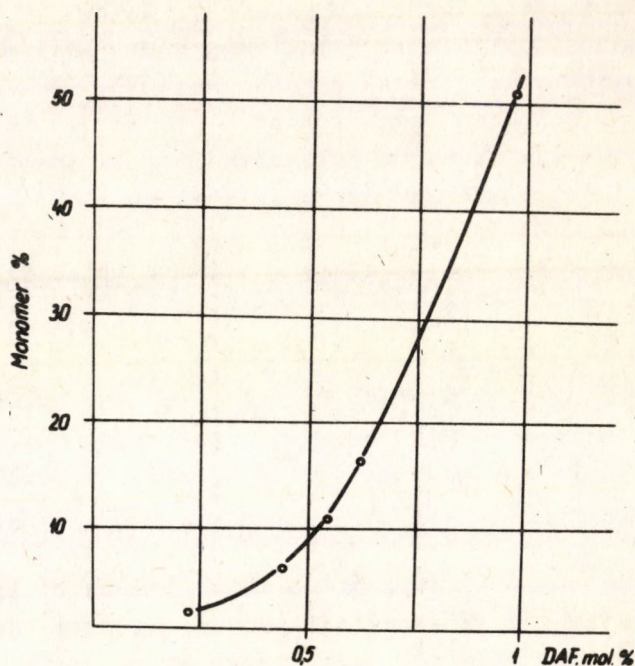
Diallilformál vinilacetát polimerizációjára kifejtett hatásmechanizmusának tisztázása céljából a folyamat kezdeti szakaszában kinetikai méréseket végeztünk. A polimerizáció kinetikáját dilatometrikus uton követtük oxigén kizárásával. Iniciátorként azobiszizobutironitrilt használtunk.

Az 5. ábra vinilacetát polimerizációjának kezdeti szakaszát mutatja be diallilformál jelenlétében 70°-on. Az egyes görbékhez tartozó reakciós elegyek összetétele a következő:

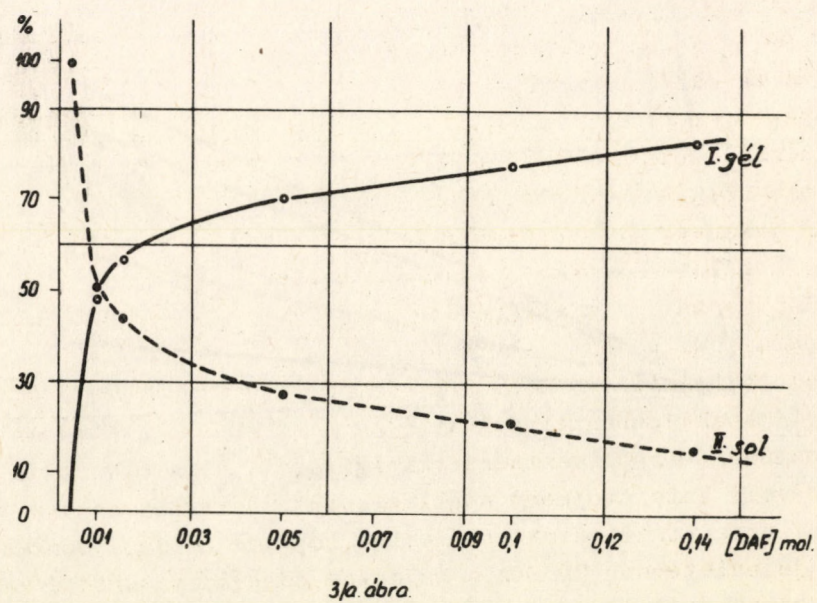
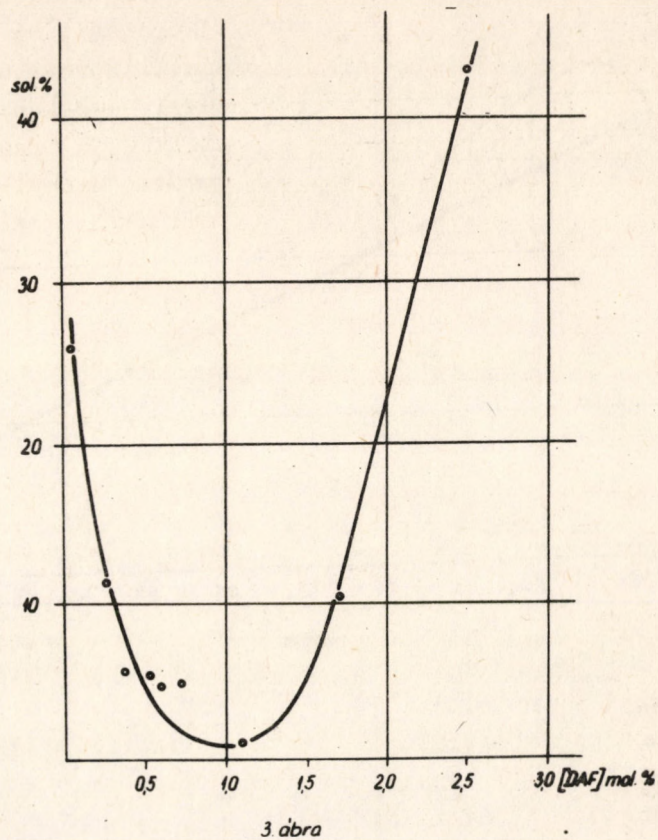
tömbben, oxigén távollétében, 70°-on 15 órán át. A 2. ábra mutatja, hogy diallilformál mennyiségének növelésével csökken a polimer mennyisége, amelyet a reakcióba nem lépett monomer mennyisége alapján határoztunk meg.

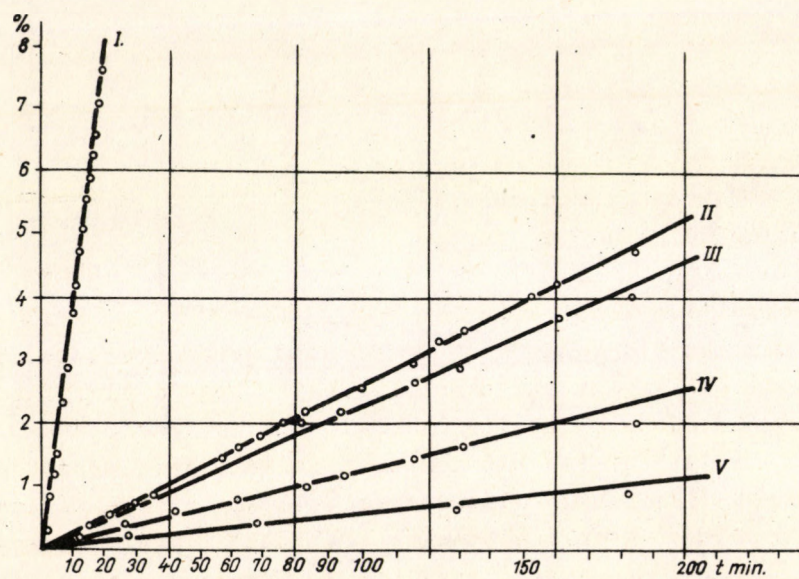
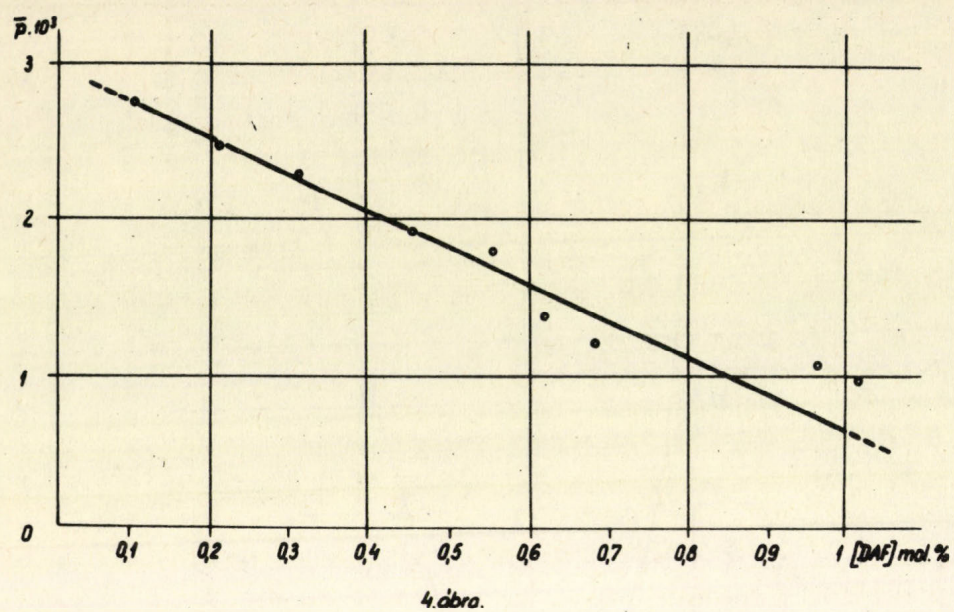
Az így nyert kopolimereket 50 órás benzolos extrakciónak vettük alá, az oldható frakció eltávolítása végett. A különböző diallilformál koncentrációkon nyert polimerek extrakciós adatait a 3. és 3a ábrák mutatják.

Az extrakcióból visszamaradt géleket szárítás után hidrolizáltuk savas acetonban és kicsaptuk. Az így nyert polimerek mol-súlyát meghatároztuk. Méréseink



2. ábra.

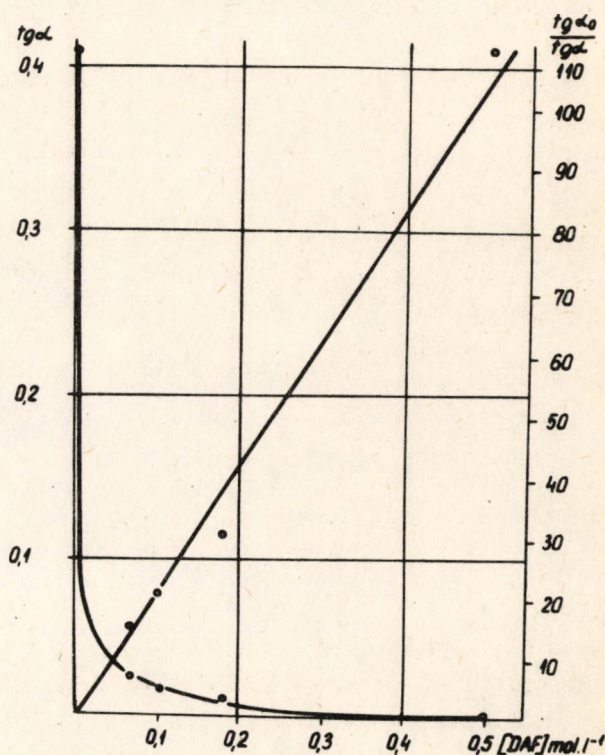




	Vinilacetát mol/lit	Azobiszizobutíronitril mol/lit	Diallilformál mol/lit
I.	10,2055	0,00740	-
II.	10,1076	0,00724	0,06526
III.	10,0514	0,00726	0,1120
IV.	9,9275	0,00721	0,1827
V.	9,4697	0,00677	0,4995

Amint látható, a diallilformál koncentrációjának növekedésével a reakció elegyben polimerizációs folyamat sebessége erősen csökken. Ugyanezt tapasztaltuk 60 és 50°-on.

A 6. ábra bemutatja a kinetikai egyenesek hajlásszögének tangensét a diallilformál koncentrációjának függvényében. Amint látható, a polimerizációs folyamat sebessége hyperbolikusan csökken a diallilformál koncentráció függvényében. Az egyes diallilformál koncentrációk jelenlétében mért polimerizáció sebességek aránya a tiszta vinilacetát polimerizációjának sebességéhez viszonyítva egy egyenes mentén fekszik a kísérleti hibák határain belül. Ez arról tanuskodik, hogy vinilacetát polimerizációjának kezdeti stádiumában a diallilformál tipikus lassítóként hat. Ezt megerősíti még az a kísérleti tény, hogy a kezdeti stádiumban kipreparált polimer teljes mértékben oldódik, tehát térhálós kopolimerek képződése ebben a tartományban jelentéktelen.



6. ábra.

Egybevetve a fenti kísérleti adatokat, amelyeket a kezdeti és végső stádiumban nyert polimerizációs termékek tanulmányozásából nyertünk, megállapítható, hogy a diallilformál hatásmechanizmusa élesen különbözik a vinilacetát polimerizációjának kezdeti és végső szakaszában. A kezdeti szakaszban a diallilformál lassítóként hat (minden valószínűség szerint destruktív láncátvitel útján, a meghatározott láncátviteli konstans értéke 0,52) a polimerizációs folyamat végső szakaszában viszont a diallilformál egyik komponense a térhálós termékhez vezető kopolimerizációnak.

Érkezett: 1957. december 30-án

Reakciókinetikai Osztály Közleménye

Vezető: Nagy Ferenc
a kém. tud. kandidátusa

EGY FIZIKAI-KÉMIAI PROBLÉMAVAL KAPCSOLATOS DIFFERENCIÁLEGYENLET
MEGOLDÁSA HIDROINTEGRÁTORRAL

Nagy Ferenc - Nyitray István és Móger Dezső

I.

Háromfázisú katalitikus hidrogénezési vizsgálataink során meg akartuk határozni a reakciónak megfelelő körülmények között a hidrogén-szorpció sebességi állandóját különböző mennyiségű palládium katalizátor (1) vizes szuszpenziójában. Méréseink folyamán az állandó nyomáson felvett (szorbeált) hidrogén térfogata határozható meg, mint az idő függvénye (2). Ezen bruttó görbe alapján a szorpció sebességi állandója a következőképpen számítható ki:

A szorpció sebessége feltételezésünk szerint a következő differenciálegyenlettel írható le:

$$\frac{dN}{d\tau_1} = k_1 \alpha (p_\infty - p) \quad (1)$$

és fennáll még a következő egyenlőség is:

$$N = \alpha p + m \varphi \quad (2)$$

ahol N a szuszpenzióban τ_1 idő alatt szorbeált gázmennyiség normál ml-ekben kifejezve, k_1 a szorpció sebességi állandója, α a hidrogén abszorpciós együtthatója (nml/Hgcm), az 50 ml térfogatú szuszpendáló közegben (viz), p a szorbeált gázmennyiségnek megfelelő egyensúlyi nyomás (Hgcm), p_∞ az állandó külső hidrogénnyomás (Hgcm), φ a hidrogén fajlagos adszorpciós izotermája a katalizátoron (nml/g), m a katalizátor mennyisége (g).

Az (1) egyenlet alapján a k_1 sebességi állandó meghatározható oly módon is, hogy a kísérletileg meghatározott $N-\tau_1$ görbéből grafikusan kiszámoljuk a $\frac{dN}{d\tau_1} - \tau_1$ görbét. Ezt a görbét $\tau_1 = 0$ időpontra extrapolálva megkapjuk a kezdeti sebességet, mely az (1) egyenlet alapján $k_1 \alpha p_\infty$ -el egyenlő. Ismerve az α és

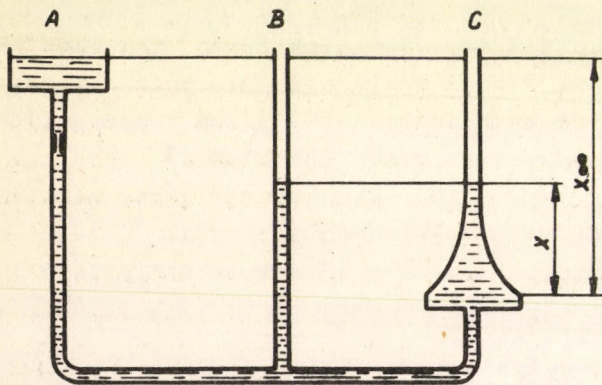
(1) A katalizátor előállításának részletes leírását lásd: Erdey Grúz Tibor és Zimmer K. Magyar Kémiai Folyóirat 62, 302. (1956).

(2) A kísérleti technika részletes leírását lásd: F.Nagy und G.Schay, Acta Chimica Tom. 14. 421. (1958).

p_∞ értékét k_1 kiszámítható. Ez a módszer azonban egyrészt a grafikus differenciálás, másrészt az extrapolálás bizonytalansága miatt elég pontatlan és nem bizonyítja a folyamat feltételezett mechanizmusa alapján felírt (1) és (2) egyenlet érvényességét az egész mérési intervallumon belül és így a mechanizmus helyességét.

Sokkal célszerűbb lenne a k_1 kiszámítására az N_1 görbét felhasználni az egész mérési intervallumon belül. E célból az (1) és (2) differenciálegyenlet rendszert kell megoldani a következő határfeltételekkel:

$$\begin{array}{lll} N = N(\tau_1) ; & N(0) = 0 & N(\infty) = N_\infty \\ p = p(\tau_1) ; & p(0) = 0 & p(\infty) = p_\infty \\ \varphi = \varphi(p) ; & \varphi(0) = 0 & \varphi(p_\infty) = \varphi_\infty \end{array} \quad (3)$$



1. ábra. A hidrodinamikai modell vázlata
a következő összefüggés írható fel:

$$\frac{dV}{d\tau_2} = a(x_\infty - x) \quad (1a)$$

$$V = bx + \psi \quad (2a)$$

ahol V az A edényből kifolyt folyadék térfogata τ_2 időben (ml), a a K kapilláris folyadék áteresztőképessége, $x_\infty - x$ a folyadék szintkülönbsége az A és B (C) csőben (cm), b a B cső keresztmetszete (cm^2), ψ a C tartálynak az x szintmagassághoz tartozó térfogata (ml).

Az (1a) és (2a) egyenletben szereplő változókra az ábra alapján a következő határfeltételek állnak fenn:

$$\begin{array}{lll} V = V(\tau_2) ; & V(0) = 0 & V(\infty) = V_\infty \\ x = x(\tau_2) ; & x(0) = 0 & x(\infty) = x_\infty \\ \psi = \psi(x) ; & \psi(0) = 0 & \psi(x_\infty) = \psi_\infty \end{array} \quad (3a)$$

Összehasonlítva a hidrogén szorpciójára és a hidrodinamikai analógra felírt (1), (2), (3) illetve (1a), (2a), és (3a) egyenleteket, látható, hogy azok

matematikailag analógok. A hasonlósági kritériumokat, melyek egyrészt a hidróintegrátor megszerkesztéséhez, másrészt a k_1 kiszámolásához szükségesek, a következőképpen keressük meg:

Először is áttérünk az N és V változók helyett a dimenzió nélküli N/N_∞ és V/V_∞ mennyiségekre. Ezen új változók szélső értékei ilymódon már számértékre is azonosak, azaz

$$\begin{aligned} \frac{N}{N_\infty}(0) &= 0 & \frac{N}{N_\infty}(\infty) &= 1 \\ \frac{V}{V_\infty}(0) &= 0 & \frac{V}{V_\infty}(\infty) &= 1 \end{aligned} \quad (4)$$

Ha a hidróintegrátort úgy szerkesztettük meg, hogy az analógia a két folyamat közt valóban fennáll, a két folyamatot leíró N/N_∞ és V/V_∞ görbe megfelelő időtranszformációval egymással fedésbe hozható, azaz

$$\begin{aligned} \tau_1 &= f_1 \tau_2; & \frac{N}{N_\infty}(\tau_1) &= \frac{V}{V_\infty}(\tau_2) \\ \text{illetve} & & & \\ \tau_1 &= f_1 \tau_2; & \frac{V(\tau_2)}{N(\tau_1)} &= \frac{V_\infty}{N_\infty} = f_2 \end{aligned} \quad (5)$$

ahol f_1 és f_2 hasonlósági állandók.

A (2) és (2a) egyenletet figyelembe véve az (5) egyenlet a következőképpen is felírható:

$$\frac{bx + \Psi}{\alpha p + m\varphi} = f_2 \quad (6)$$

Figyelembe véve, hogy a (6) egyenletnek tetszőleges egymáshoz tartozó x és p értéknél fenn kell állnia, a következő hasonlósági kritérium is felírható:

$$\frac{bx}{\alpha p} = \frac{\Psi}{m\varphi} = f_2 \quad (7)$$

Megfelelő időtranszformációt alkalmazva, helyes analógia esetén nyilvánvalóan a $p - \tau_1$ görbe is fedésbe hozható $x - \tau_2$ görbével.

$$\tau_1 = f_1 \tau_2; \quad \frac{p}{p_\infty}(\tau_1) = \frac{x}{x_\infty}(\tau_2) \quad (8)$$

azaz

$$\frac{p}{x} = \frac{p_\infty}{x_\infty} = f_3 \quad (9)$$

A fenti analógia-kritériumok alapján még a következő összefüggések írhatók fel:

$$a = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot k_1 \alpha \quad (10)$$

A (7) és (9) egyenlet alapján

$$b = f_2 \cdot f_3 \cdot \alpha \quad (11)$$

$$\psi = f_2 \cdot m \cdot \varphi \quad (12)$$

A hasonlósági kritériumokban szereplő f_1 , f_2 és f_3 konstans, adott \underline{K} kapilláris esetén az f_1 kivételével, mely a $\frac{N}{N_\infty} - \tau_1$ görbe és a $\frac{V}{V_\infty} - \tau_2$ görbe fedésbehozásához szükséges időtranszformációt jelenti, tetszőleges értéket felvehet. Az f_2 és f_3 ezen értékét az elkészítés és egyéb szempontok szerint választjuk meg.*

II. A hidrintegrátor alkalmazása

Vizsgálatainkhoz használt hidrintegrátort a következő szempontok szerint szerkesztettük meg:

Az f_3 konstanst, mely a p és \underline{x} közti analógiát jelzi, egyszerűség kedvéért - mivel teljesítése nem jelent elkészítés szempontjából különösebb nehézséget - a következőképpen választottuk meg:

$$f_3 = 1 \quad (13)$$

Az f_2 konstanst, mely a \underline{C} edény térfogata és a katalizátor hidrogénre vonatkozó adszorpciós kapacitása közti analógiát mutatja, a következőképpen választottuk meg:

$$f_2 = \frac{f_2^0}{m} \quad (14)$$

mivel ebben az esetben a (12) egyenlet a következőképpen módosul:

$$\psi = f_2^0 \cdot \varphi \quad (15)$$

Ilymódon különböző katalizátor-mennyiség esetén is ugyanazon \underline{C} edény használható, ami - figyelembe véve a \underline{C} edény később ismerttetett elkészítését - igen nagy könnyebbség.

A \underline{C} edényt a következő megfontolás alapján készítettük el: Ha a \underline{C} edény hengersizmetrikus, térfogata \underline{x} magasságig:

* A helyes analógiához hozzátartozik a dimenzionális hasonlóság is, ily értelemben az f_2 és f_3 konstansoknak dimenziójuk is van és így a két folyamatot leíró egyenlet rendszer dimenzionálisan is hasonló lesz.

$$\psi = \int_0^x r^2 \pi dx$$

illetve

$$\frac{d\psi}{dx} = r^2 \pi \quad (16)$$

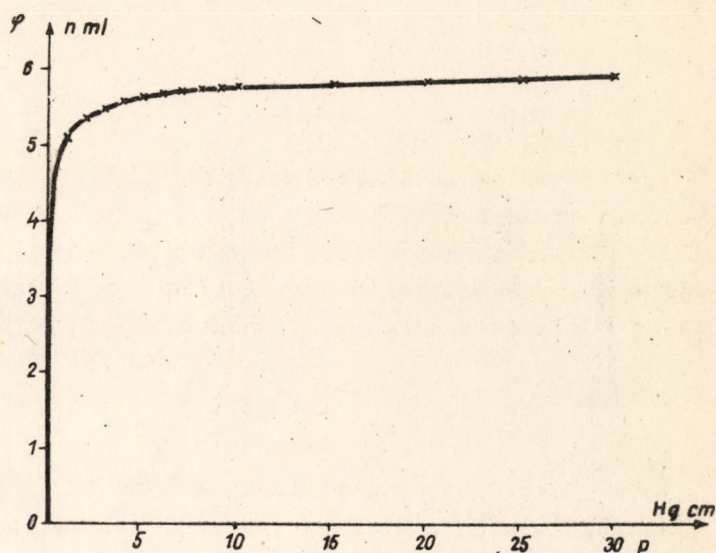
A (9), (13) és (15) egyenletet figyelembe véve, (16) szerint a C edény sugarára a következő összefüggés írható fel:

$$r^2 \pi = r_2^0 \frac{d\varphi}{dp} \quad (17)$$

A (17) egyenlet alapján a φ - p görbe ismeretében az r_2^0 állandó adott értékével az r - x görbe megszerkeszthető.

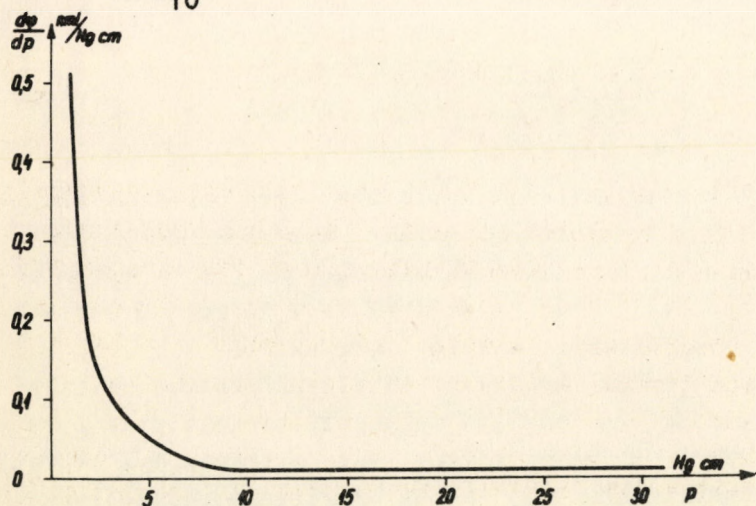
A hidrogén fajlagos adszorpciós izotermája a használt katalizátoron a 2. ábrán és ezen görbe alapján megszerkesztett

$\frac{d\varphi}{dp}$ - p függvény a 3. ábrán látható. A 2. ábra, valamint a (17) egyenlet alapján kiszámítható sugárviszony $x = 0,5$ és $x = 10$ esetén



2. ábra

$$\frac{r_{0,5}}{r_{10}} \approx 50$$



3. ábra.

Ilyen nagy sugárviszonyt hengeres szimmetriájú csőben megvalósítani igen nehézkes, ezért csak $p = 2$ -től szerkesztettük meg a C cső sugarát, amint a magasság (x) függvényét

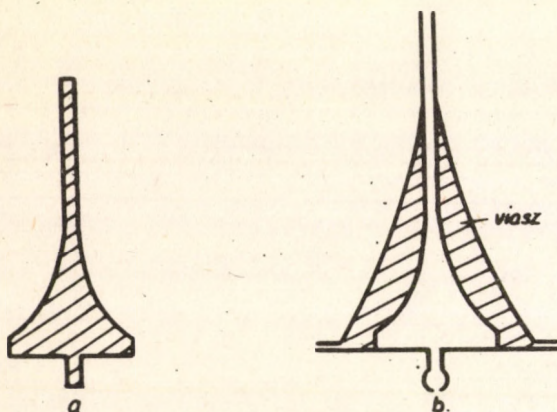
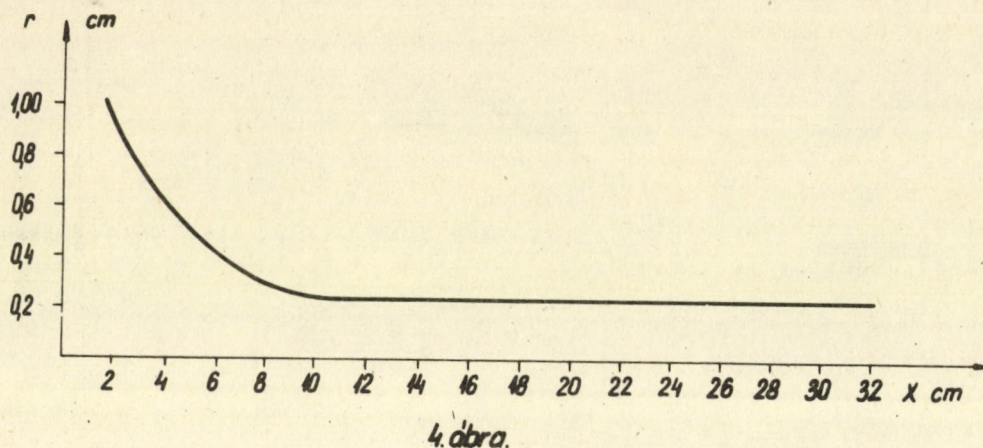
$$r_2^0 = 16,7 \quad (18)$$

esetében. Az ily módon megszerkesztett r - x görbe a 4. ábrán látható.

A C cső elkészítése a fentiek alapján a következő-

képpen történt. A 4. ábra alapján másoló esztergapadon pontosan kiesztorgáltuk

az ábrának megfelelő forgástestet. Ezt a mintatestet olyan üvegtekbe helyeztük, mely nagyjából követte a mintatest alakját és a hézagokat viasszal kiöntöttük.



5. ábra.

A fém mintatest (a) és a C edény vázlata (b)

A viasz megszilárdulása után a fém mintatestet kihúztuk és a C edényt megfelelő csatlakozással láttuk el. A C edény felső részét, mivel az izoterma már kb. 10 Hgcm-től kezdve lineárisan változott a nyomással, a 4. ábrának megfelelő sugaru kapillárisból készítettük.

A fém mintatest és a kész C edény vázlata az 5. ábrán látható. A B edény keresztmetszetére (b) a (11) egyenlet alapján az f_3 és f_2^0 számértéket figyelembe véve, a következő összefüggés áll fenn:

$$b = \frac{16,7 \cdot \alpha}{m} \quad (19)$$

Mivel pontosan megadott keresztmetszetű üvegcsövet igen nehéz találni, úgy jártunk el, hogy kiválasztottuk a közelítőleg kívánt átmérőjű üvegcsövet, és kalibrálással pontosan meghatároztuk a keresztmetszetét. A (19) egyenlet alapján kiszámítottuk az adott csőhöz tartozó m értéket és a szorpciós mérések-nél ezen m értékeknek megfelelő katalizátor-mennyiséget mértük be.

Az A edényt túlfolyónak képeztük ki, hogy az állandó folyadékszintet biztosítsuk. Ilymódon a K kapillárison átfolyt folyadék térfogatát a B és C edénybe átfolyt folyadék térfogatából kellett kiszámítani. E célból a B csövet mm beosztással láttuk el, és meghatároztuk, hogy adott magasságú folyadékszint esetén mennyi a B és C cső együttes térfogata (V). Ezen térfogatok alapján minden egyes B cső esetén V-x kalibrációs görbét készítettünk. Mérés folyamán az $x - \tau_2$

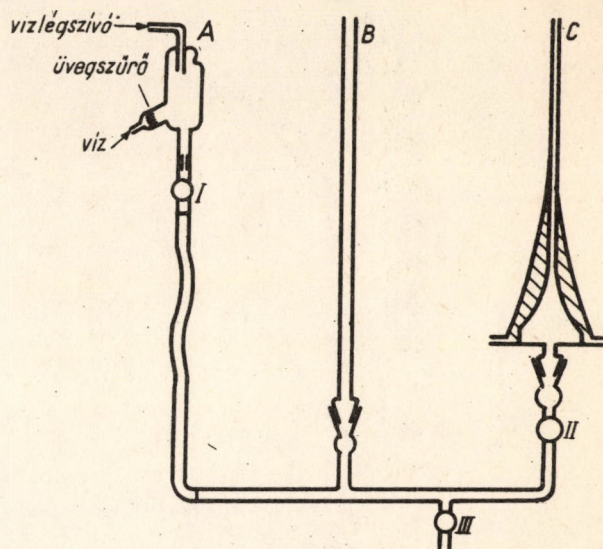
görbét határoztuk meg és ezen görbét a $V - x$ kalibrációs görbe alapján számítottuk át $V - \tau_2$ függvényre.

Az A edényt gumicsővel kötöttük össze a berendezés többi részével, hogy a kívánt x értéket könnyen beállíthassuk.

A mondottak alapján elkészített hidrintegrátor vázlata a 6. ábrán látható.

A K kapilláris permeabilitását (a) vízre nézve a következőképpen határoztuk meg:

A 6. ábra szerint összeállított hidrintegrátorban a II. csappal a C edényt lezártuk és ily módon mértük a B csőben a víz szintjének emelkedését. Ebben az esetben az (1a) és (2a) egyenlet a következőképpen módosul:



6. ábra. A hidrintegrátor vázlata

$$\frac{dV}{d\tau_2} = a(x_\infty - x)$$

$$V = bx$$

melyből

$$\frac{dx}{d\tau_2} = \frac{a}{b} (x_\infty - x)$$

$$x = x_\infty (1 - e^{-\frac{a}{b}\tau_2})$$

linearizálva

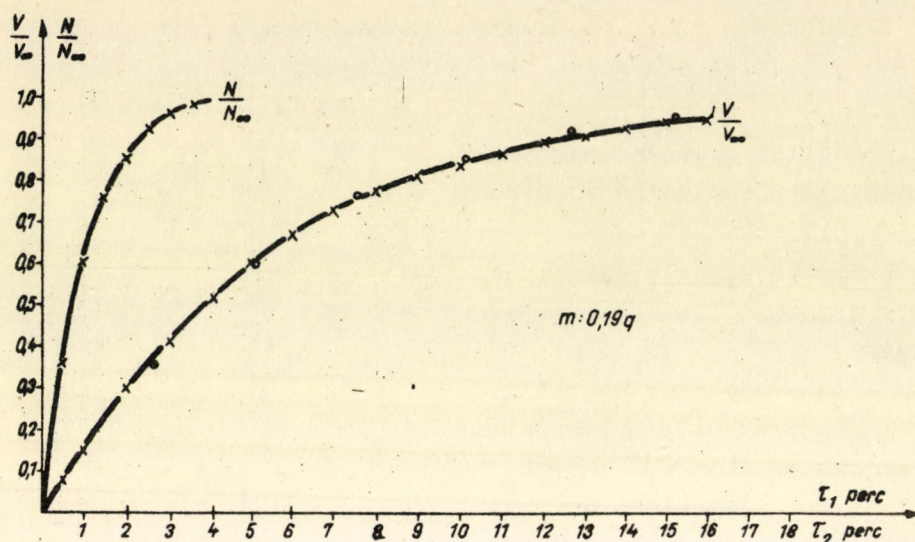
$$\log\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = -\frac{a}{b} \cdot \log e \cdot \tau_2 \quad (20)$$

A (20) egyenlet alapján a K kapilláris permeabilitása, a könnyen kiszámítható.

III. Mérési eredmények

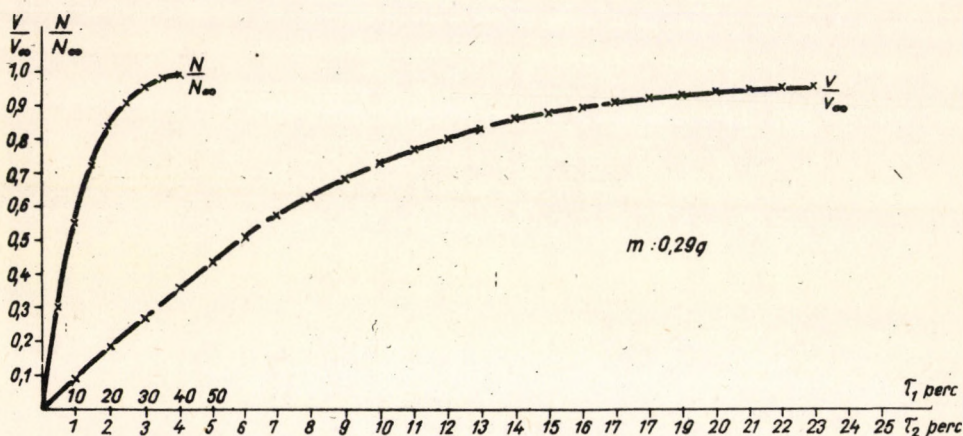
A II. pontban mondottak miatt a hidrintegrátor csak $x = 2$ cm-től volt használható, így a szorpciós méréseket is úgy végeztük el, hogy először $p = 2$ Hgcm nyomáson telítettük a szuszpenziót gázzal, majd a nyomást állítva 20 Hgcm-re, 200 fordulat/perc keverési sebesség esetén meghatároztuk a felvett gáztérfogatot, mint az idő függvényét. (Természetesen ebben az esetben a két folyamatot leíró differenciálegyenletben szereplő p , x , φ és ψ határértékei

megfelelően módosulnak, de ez a hasonlósági kritériumokat nem befolyásolja.) A különböző mennyiségű katalizátor bemérése esetén a kapott kísérleti értékek



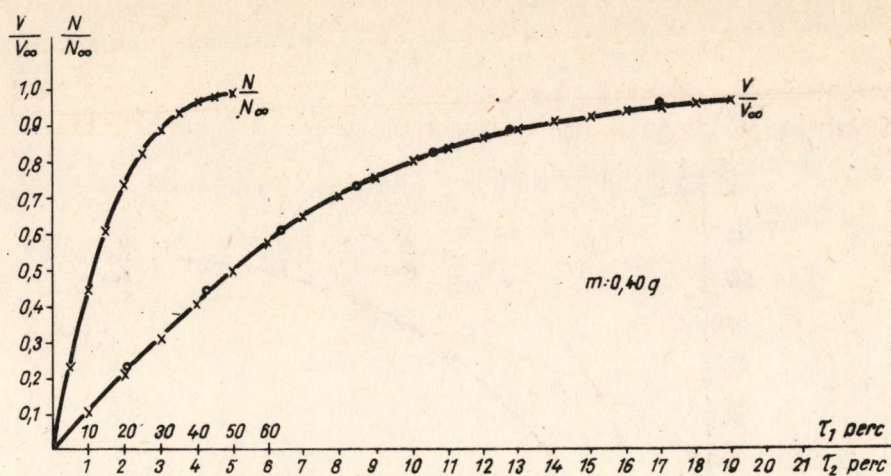
7. ábra

alapján megszerkesztettük a $\frac{N}{N_{\infty}} - \tau_1$ görbét, valamint a megfelelő hidrintegrátoros mérések alapján a $\frac{V}{V_{\infty}} - \tau_2$ görbét. Az azonos m -ekhez tartozó görbét

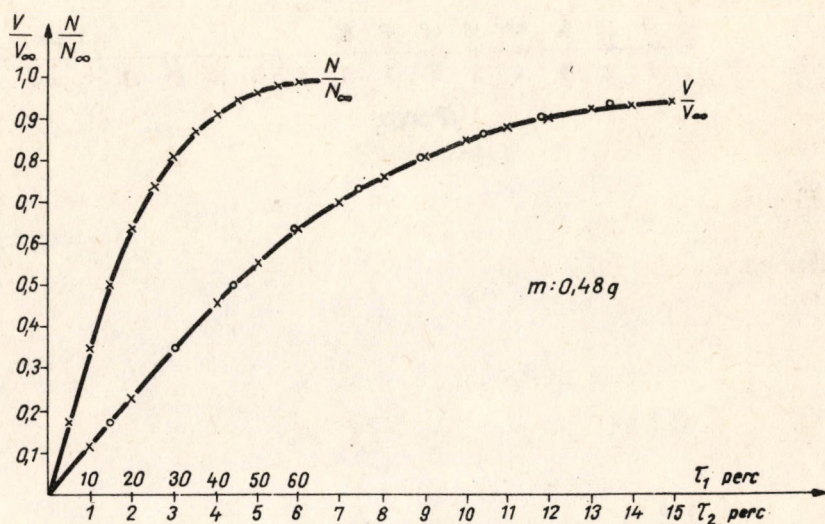


8. ábra

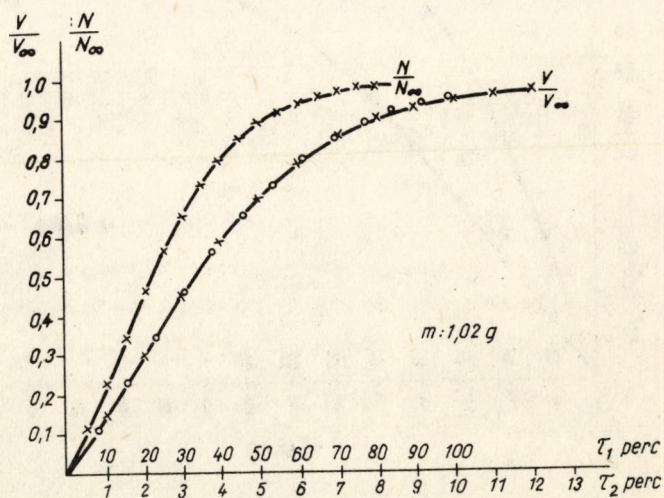
ugyanazon ábrákon tüntettük fel (7-14. ábra). Ezen ábrák alapján kiszámítottuk a megfelelő f_1 értékeket, azaz ugyanazon ordinátaértékekhez tartozó abszcisszák hányadosát. A számolás eredménye az 1. táblázatban látható. A 7.-14. ábrán láthatók az adott f_1 értékkel a $\frac{V}{V_{\infty}}$ -re átszámolt $\frac{N}{N_{\infty}}$ kísérleti pontok is. Ezen f_1 értékek valamint a (10) egyenlet segítségével kiszámított k_1 értékek a 2. táblázatban, valamint a 15. ábrán láthatók.



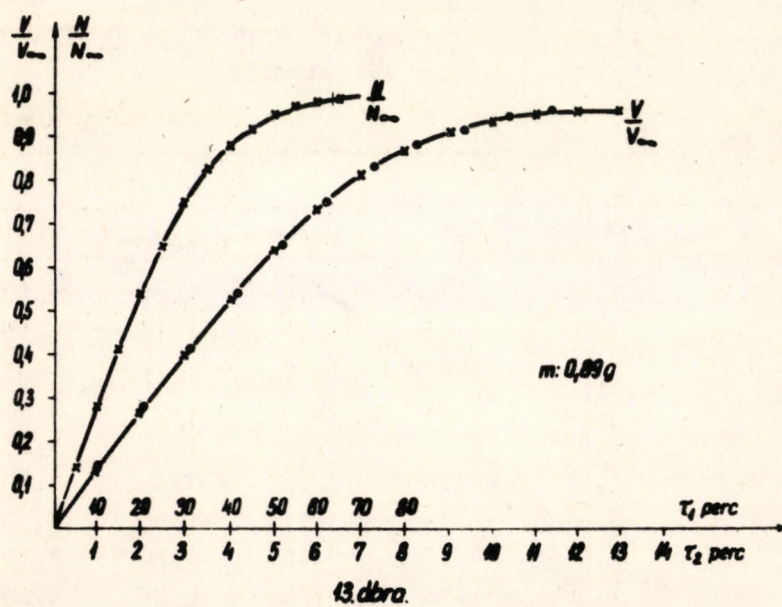
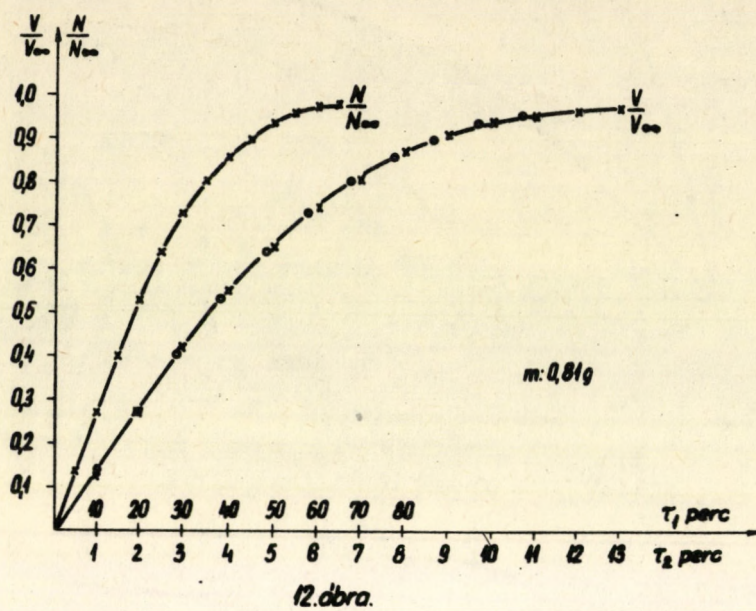
9. ábra

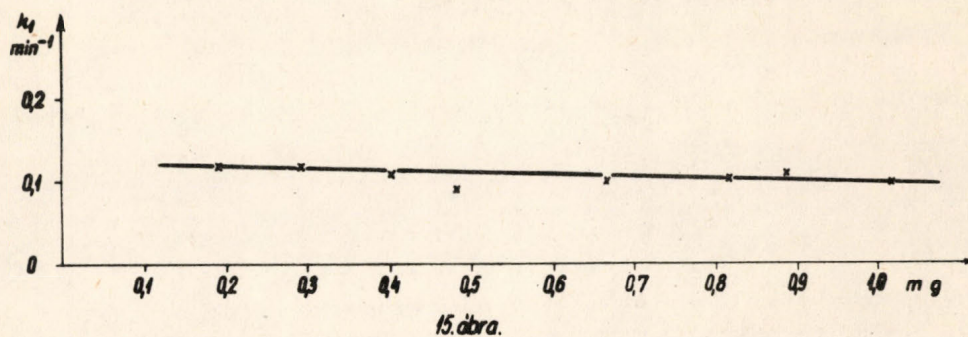
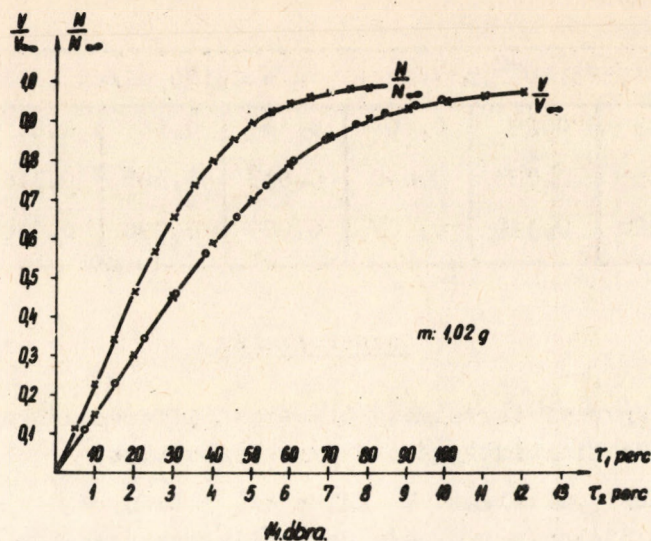


10. ábra



11. ábra





1. táblázat

f_1 értékének kiszámítása különböző m esetén

$\frac{V}{V_\infty} = \frac{N}{N_\infty}$	f_1							
	0,19	0,29	0,40	0,48	0,66	0,81	0,89	1,02 g
0,1	1,10	1,50	2,30	3,40	4,00	5,00	4,75	6,50
0,2	1,00	1,45	2,35	3,35	4,10	5,10	4,85	6,60
0,3	0,95	1,50	2,40	3,40	4,10	5,05	4,70	6,65
0,4	1,05	1,55	2,35	3,40	4,30	5,15	4,85	6,60
0,5	1,00	1,50	2,35	3,30	4,25	5,25	4,75	6,65
0,6	0,95	1,55	2,30	3,35	4,30	5,30	4,80	6,55
0,7	1,00	1,55	2,35	3,35	4,30	5,30	4,85	6,40
0,8	0,95	1,55	2,30	3,40	4,20	5,10	4,75	6,50
0,9	0,90	1,50	2,35	3,30	4,25	5,20	4,80	6,55
f_1	8,90	13,65	21,05	30,15	37,80	46,45	43,10	59,00
\bar{f}_1	0,99	1,52	2,34	3,38	4,20	5,16	4,81	6,56

$\alpha = 1,535 \cdot 10^{-2} \text{ nml/Hgcm}$ $a = 0,160 \text{ ml/cm.perc}$								
m,g	0,19	0,29	0,40	0,48	0,66	0,81	0,88	1,02
b,cm ²	1,35	0,883	0,640	0,533	0,388	0,316	0,288	0,251
k ₁ ,min ⁻¹	0,120	0,119	0,107	0,089	0,098	0,098	0,115	0,097

Összefoglalás

1. Tapasztalati függvényt tartalmazó lineáris differenciálegyenlet rendszer megoldására alkalmas hidrintegrátort szerkesztettünk.
2. A hidrintegrátort alkalmaztuk különböző töménységű palládiumkatalizátor vizes szuszpenziójában a hidrogén szorpciósebességének kiszámítására.

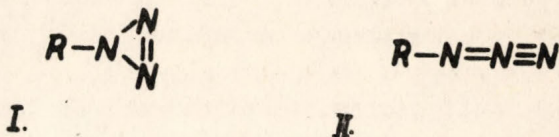
Érkezett: 1957. december 19-én

Vezető: Dr. Messmer András

AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA I.
ALKIL-, ARALKIL- ÉS ARILAZIDOK REAKCIÓJA
FENILACETILÉNNEL

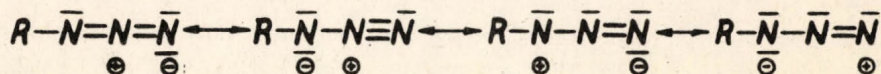
Messmer András és Pintér István

Az organikus kötésű azido-gyök egyike azoknak a csoportoknak, melyek szerkezete a klasszikus vegyértékelmélettel nem fogalmazható meg. A Curtius (1) által feltételezett gyűrűs (I.) szerkezetet Angeli (2) majd Thiele (3) nyíltláncú (II.) alakzatra módosította.



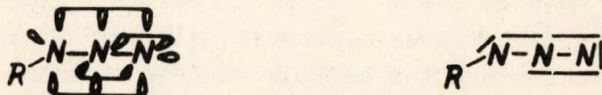
1. ábra

A nitrogénatomok lineáris elrendeződését később Brockway és Pauling (4) elektrondiffrakciós, majd Bragg (5) és mások röntgensugár analizissel támasztották alá. A nyíltláncú azidszerkezet azonban az oktett szabály megsértése nélkül a régi vegyértékelmélet lokalizált elektronpárjaival nem konstruálható meg. Csak a szerves kémiai elektronelmélet közelítő módszereinek alkalmazásával sikerült az azido-gyök elektronszerkezetéről kvalitatív képet adni (6). A vegyértékkötés (VB) módszer a négy legfontosabb határszerkezet mezomeriájával



2. ábra

lényegileg ugyanazt fejezi ki, mint a molekulapálya-elmélet (MO) szerinti modell:



3. ábra

Az elméleti modellekből levonható következtetések az alábbiakban foglalhatók össze:

1. Az azido-gyök 1. és 3. nitrogénatomján nagyobb, a 2. nitrogénatomján kisebb az elektronsűrűség, a semleges atomhoz képest.

2. Az 1. nitrogénatom trigonális, a 2. és 3. atom digonális hibridállapota folytán - a lokalizált σ -kötések és a molekula síkjára merőleges négy

elektront delokalizált π -pályán tartalmazó tricentrikus π -kötésen kívül - az elektronsűrűség asszimmetriájáért felelősek:

- a) A molekula síkjában trigonális hibridpályán elhelyezkedő, az 1. nitrogén atomhoz tartozó osztatlan elektrópár.
- b) A molekula síkjára és egyben a delokalizált π -pályára kölcsönösen merőleges orientációjú lokalizált π -kötés elektrópárja a 2. és 3. nitrogénatom között.
- c) A 3. nitrogénatom digonális hibridpályáján levő osztatlan elektrópár.

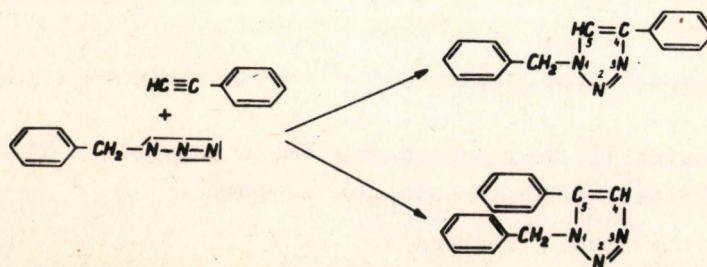
3. Az azido-gyök, reakcióiban általában, elektrofil reaktánsok számára alkalmas partner. A gyűrűzáródással járó addíciós reakciók esetében az elektrofil reaktáns részére két kedvező támadópontot nyújtanak az 1. és 3. nitrogénatom nagyobb elektronsűrűségű centrumai. Adott esetben az ilyen típusú reakcióknál a kétféle lefutásnak megfelelően két izomer fellépésére lehet számítani.

Az azido-vegyületek addíciós reaktivitását a könnyen kezelhető fenilacetilénnel, mint reaktánssal kívántuk tanulmányozni. Annak ellenére, hogy az azido- és acetilén-vegyületek reakciója (7) már a századforduló ideje óta ismert, az azido-vegyület és a fenilacetilén addíciójáról csak a legújabb irodalom számol be.

Böhme és Morf (8) szulfonilmetilazidok és fenilacetilén reakciójából keletkező izomer triazolpárról ad hírt, az elméleti várakozásnak megfelelően. Gompper (9) közleménye, más jellegű (triazolok kvaternerizálására vonatkozó) vizsgálatai során, a benzilazid és a fenilacetilén reakciójáról számol be. A leírás a reakció folyamán csak egyféle addíciós terméket említ, a 42%-ban keletkező 1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazolt, míg az 1-benzil-5-fenil-1,2,3-triazolt, a lehetséges másik izomert, - melyre egyébként bizonyításának eljárásához szüksége van -, kerülő úton, más módszerrel állítja elő. Elméleti megfontolásaink szerint - hacsak valamely sztérikus gátlás nem áll fenn - mindkét izomernek ugyanabban a reakcióban keletkeznie kell. Ilyen előzmények után az azido-vegyületek és fenilacetilén reakcióját általános preparatív vizsgálat tárgyává kívántuk tenni.

Az aril-, alkil- és aralkil-azidok reprezentáns képviselőinek a fenilazidot, butilazidot és benzilazidot, továbbá a trimetil- és tribrombenzilazidot, valamint fenilpropilazidot választottuk. A felsoroltak közül a három utóbbi vegyület az irodalomban még nem szerepelt. Az előállított termékek analízise, ill. szintézisük egyértelmű módja, a szerkezetüket igazolja.

A benzilazid és a fenilacetilén reakcióját alacsonyabb (90°) és magasabb (150°) hőfokon hajtottuk végre; a reakciós elegyek feldolgozása frakcionált kristályosítás után, mindkét esetben kétféle reakció termékhez vezetett:



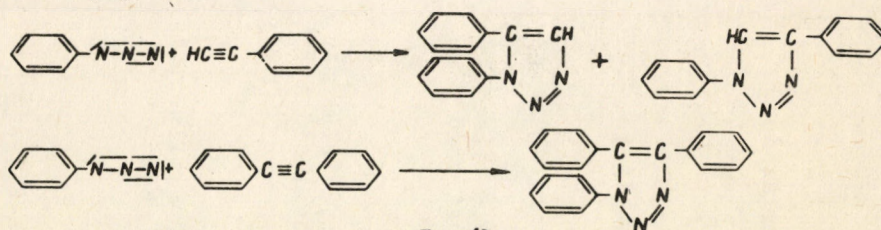
4. ábra

A keletkezett két izomer triazol-származék közül a magasabb olvadáspontú anyagnak az 1-benzil-4-fenil-, az alacsonyabb olvadáspontú származéknak 1-benzil-5-fenil-triazol szerkezetet kell tulajdonítanunk éppen a Gompper (9) által kerülő úton lefolytatott bizonyítás alapján.

A trimetil- és a tribrombenzilazidok, valamint a fenilpropilazid fenilacetilénnel végrehajtott addíciós reakciói hasonló eredményt hoztak, ugyancsak triazol izomer-párokat eredményeztek, annak jeléül, hogy a benzilazid azido-gyökét a szimmetrikus elhelyezkedésű elektronszívó ill. elektrontoló nagyobb térkitöltésű szubsztituensek az addíciós reakcióban nem zavarják. Miután az aralkil-azidok addíciós reakciójánál az általunk vizsgált mindhárom esetben sikerült az izomerpárok fellépését kimutatni, megvizsgáltuk a tisztán alifás butilazid és a tisztán aromás fenilazid reaktív viselkedését. A butilazid várakozásunknak megfelelően ugyancsak két izomer triazolt eredményezett. A fenilazid esetében azonban kétségeink voltak az izomerpárok megjelenése felől, a reakció lefolyása közben esetlegesen fellépő sztérikus gátlás előtérbe kerülése miatt. A reakció lefolytatása után azonban, ez esetben is, minden nehézség nélkül sikerült két izomer difeniltriazolt izolálni. Mivel más úton az 1,5-difenil-triazolt Dimroth (10) már 1902-ben, ill. az 1,4-difeniltriazolt Sheeham és Robinson (11) 1951-ben előállították, az általunk egy reakcióban nyert kétféle termékhez olvadáspont vizsgálat alapján az egyes szerkezetek egyértelműen hozzárendelhetők. A mellékelt táblázat összefoglalóan tartalmazza az azido-vegyületek és fenilacetilén reakciójában a kiinduláshoz alkalmazott azido-vegyületek és a nyert triazol-izomerek adatait.

Az eddig le nem irt butil-, trimetilbenzil-, tribrombenzil- és fenilpropil-feniltriazol izomerpárok szerkezeti hozzárendelését egyelőre analógia alapján végeztük. Mindezekben az esetekben a magasabb olvadáspontú izomernek tulajdonítottuk az elméletileg stabilisabbnak tekinthető 1,4-diszubsztituált triazol strukturát. Egyértelmű szerkezeti bizonyítást ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok analíziséből remélünk, melyek eredményeiről más alkalommal kívánunk beszámolni.

A fenilazid, valamint a benzilazid és a fenilacetilén addíciós reakciójának bizonyított szerkezetű termékei arra utalnak, hogy a reakciók lefolyása közben a fenilgyökök nem okoznak sztérikus gátlást egyik izomer keletkezésénél sem. Kézenfekvőnek látszott ezért difenilacetilénnel addíciós reakciót megkísérelni. Alacsonyabb (kb. 80° C) hőmérsékleten reagáltatva, továbbá a leg gondosabb preparatív feldolgozás esetében is változatlan difenilacetilént nyertünk vissza. Hasonló eredményre jutottunk a fenilazid helyett benzilazidot alkalmazva. Csak magasabb hőmérsékleten (kb. 150° C) reagáltatva keletkezett a várt, új típusú 1,4,5-trifenil-1,2,3-triazol.



5. ábra

Tekintettel arra, hogy a difenilacetilénés, alacsonyabb hőfokú reakció elmaradása nem vezethető vissza sztérikus okokra, ebben a tényben egy

Kiindulási azid	fp/mm, n_D	Keletkezett termékek	Termelés(%)	Op.:
Fenilazid	$59^\circ/14.n_D^{11} : 1,5610$	1,4-difenil-1,2,3-triazol	27	189°
		1,5-difenil-1,2,3-triazol	34	114°
Benzilazid	$83^\circ/16.n_D^{25} : 1,5333$	1-benzil-4-fenil-1,2,3-triazol	35	129°
		1-benzil-5-fenil-1,2,3-triazol	37	70°
2,4,6-trimetilbenzilazid	$90^\circ/2.n_D^{20} : 1,5335$	1-/S-trimetilbenzil/-4-fenil-1,2,3-triazol	25	153°
		1-/S-trimetilbenzil/-5-fenil-1,2,3-triazol	14	123°
2,4,6-tribrómbenzilazid	op.: 51° ---	1-/S-tribrombenzil/-4-fenil-1,2,3-triazol	15	171°
		1-/S-tribrombenzil/-5-fenil-1,2,3-triazol	11	127°
γ -fenilpropilazid	$90^\circ/5.n_D^{25} : 1,5249$	1-/ γ -fenilpropil/-4-fenil-1,2,3-triazol	42	83°
		1-/ γ -fenilpropil/-5-fenil-1,2,3-triazol	15	71°
n-butylazid	$71^\circ/225.n_D^{20} : 1,4176$	1-/n-butyl/-4-fenil-1,2,3-triazol	28	49°
		1-/n-butyl/-5-fenil-1,2,3-triazol	36	fp.: $165^\circ/5$

bizonyítékát látjuk a fenilacetilén elektrofil reaktivitásának az azidok addíciós reakcióiban. A difenilacetilén ugyanis elektronszívó gyökcsoportok nélkül alacsonyabb hőfokon csak nukleofil reakciókra képes. A difenilacetilén igen figyelemreméltó szerkezetének és reaktivitásának vizsgálatával a jövőben ugyan csak foglalkozni kívánunk.

Kísérleti rész

A) Azido-vegyületek előállítása

A vizsgálatainkhoz szükséges azido-vegyületek közül a fenilazidot (12), benzilazidot (13) és butilazidot (14) az irodalomban megadott eljárások szerint állítottuk elő. Azonosításukat a fizikai állandóik meghatározásával ill. nitrogén elemzéssel végeztük.

2,4,6-Trimetilbenzilazid

8,4 g trimetilbenzilklorid (5 cmól) 10 órán át keverés közben forralva visszafolyós hűtő alatt reagált 4,9 g nátriumazidból (7,5 cmól) ezüstnitráttal lecsapott ezüstazid benzolos szuszpenziójával. A reakció befejezése után a keveréket leszivatva és a benzolt szárítás után ledesztillálva, a maradékból 2 Hgmm-en 88-90°-on, 3,7 g anyag desztillált át; n_D^{20} : 1,5335. Termelés: 42 %.

Analízis: $C_{10}H_{13}N_3$ = 175,22. Számított N%: 23,98. Talált N%: 23,58; 23,47.

2,4,6-Tribrombenzilazid

110 ml alkoholban oldott 8,1 g 2,4,6-tribrombenzilbromid (2 cmól) és 10 ml vízben oldott 2,0 g nátriumazid (3 cmól) homogén elegye 10 órán át reagált visszafolyós hűtő alatt forralva. A reakcióelegyhez, lehűlés után, 100 ml vizet öntve, a kivált kristályokat 70 ml alkoholból átkristályosítva: 6,7 g fehér kristályos anyag vált ki; op.: 50-51°C. Termelés: 91%.

Analízis: $C_7H_4N_3Br_3$ = 369,89. Számított N%: 11,36. Talált N%: 11,44.

γ -Fenil-propilazid

3,5 g γ -fenil-propilbromidból (1,75 cmól) 30 ml metilcellosolvban és 2,0 g nátriumazidból (3 cmól) 10 ml vízben készült homogén oldat 20 órán át 90-95°C között keverés közben reagált. A reakció végén 150 ml heges vízhez öntve és keveréket háromszor 20 ml éterrel kirázva, majd az étert nátriumsulfáton való szárítás után ledesztillálva, a maradékból 5 Hgmm-en 89,5-90,5°C-on 1,5 g anyag desztillált át; n_D^{25} : 1,5249. Termelés: 53 %.

Analízis: $C_9H_{11}N_3$ = 161,20. Számított N%: 26,07. Talált N%: 26,37; 26,60.

B) Triazol izomerpárok előállítása

Fenilazid és fenilacetilén

2,4 g fenilazid (2 cmól) és 2,0 g fenilacetilén (15) (2 cmól) elegye 100°-on 1,5 órán át reagált. A már melegen megszilárdult keveréket 40 ml etil-

acetátból kristályosítva 1,2 g fehér lemezes kristály vált ki, op.: 186-188°C. Etilacetátból megismételt kristályosítás után maradt 0,85 g, op.: 189-190°C. Termelés: 27%.

Analízis: $C_{14}H_{11}N_3 = 221,25$. Számított N%: 18,99; Talált N%: 19,20.

Az etilacetátos anyalúgból bepárlás után maradt 1,5 g fehér kristályos anyag. Alkoholból megismételt átkristályosítás után: 1,0 g, op.: 112-114°C. Termelés: 34 %.

Analízis: $C_{14}H_{11}N_3 = 221,25$. Számított N%: 18,99. Talált N%: 19,13.

Benzilazid és fenilacetilén

5,4 g benzilazid (4 cmól) és 4,1 g fenilacetilén (4 cmól) elegye 90°-on 15 órán át reagált. A hidegen megszilárdult keveréket 8 ml alkoholból kristályosítva 3,3 g kristályos anyag vált ki, op.: 128-130°C. Termelés: 35%.

Analízis: $C_{15}H_{13}N_3 = 235,27$. Számított N%: 17,88. Talált N%: 18,09.

Az alkoholos anyalug bepárlása után maradt 4,9 g anyag. Éterből való átkristályosítás után 3,5 g, op.: 69-70°C. Termelés 37%.

Analízis: $C_{15}H_{13}N_3 = 235,27$. Számított N%: 17,88. Talált N%: 17,98.

2,4,6-Trimetilbenzilazid és fenilacetilén

0,88 g 2,4,6-trimetilbenzilazid (5 m mól) és 0,51 g fenilacetilén (5 m mól) elegye 90°-on 30 órán át reagált. Lehűlés után kivált 0,77 g fehér kristályos anyag. Alkoholból megismételt átkristályosítás után 0,35 g, op.: 152-153°C. Termelés 25%.

Analízis: $C_{18}H_{19}N_3 = 277,35$. Számított N%: 15,15. Talált N%: 15,35; 15,40.

Az alkoholos anyalug bepárlása után maradt 0,2 g. Éterből megismételt átkristályosítás után 0,1 g, op.: 122-123°C. Termelés 14%. Az előző anyaggal depressziót ad.

Analízis: $C_{18}H_{19}N_3 = 277,35$. Számított N%: 15,15. Talált N%: 15,42.

2,4,6-Tribrombenzilazid és fenilacetilén

1,85 g 2,4,6-tribrombenzilazid (5 m mól) és 0,51 g fenilacetilén (5 m mól) elegye 90°-on 5,5 órán át reagált. A hidegen megszilárdult keveréket forró alkohollal extrahálva, majd a kivált kristályokat benzolból kristályosítva kivált 0,35 g fehér kristályos anyag, op.: 170-171°C. Termelés: 15%.

Analízis: $C_{15}H_{10}N_3Br_3 = 472,01$. Számított N%: 8,70. Talált N%: 8,64.

Az alkoholos anyalugot bepárolva és petroléterrel forrón extrahálva - a maradék 2,4,6-tribrombenzilazid eltávolítása céljából - maradt 0,25 g. Alkohollal megismételt átkristályosítás után 0,15 g, op.: 124-127°C. Termelés 11%. Az előző anyaggal depressziót ad.

Analízis: $C_{15}H_{10}N_3Br_3 = 472,01$. Számított N%: 8,70. Talált N%: 8,88; 8,91.

γ-Fenilpropil-azid és fenilacetilén

0,80 g γ-fenilpropil-azid (5 m mól) és 0,51 g fenilacetilén (5 m mól) elegye 90°-on 30 órán át reagált. Hosszabb állás után kristályok váltak ki:

0,55 g; alkoholos átkristályosítás után 0,2 g, op.: 82–83°C. Termelés: 42%.

Analízis: $C_{17}H_{17}N_3 = 263,33$. Számított N%: 15,96. Talált N%: 16,15.

Az alkoholos anyalugból bepárlás után maradt 0,4 g anyag. Éterből megismételt kristályosítás után 0,2 g, op.: 69–71°C. Termelés: 15%.

Az előző anyaggal depressziót ad.

Analízis: $C_{17}H_{17}N_3 = 263,33$. Számított N%: 15,96. Talált N%: 16,10.

n-Butilazid és fenilacetilén

2,0 g n-butilazid (2 cmól) és 2,0 g fenilacetilén (2 cmól) elegye 100°-on 15 órán át reagált. A szobahőfokon is folyékony keveréket vákuumdesztillálva átment 5 Hgmm-en 164–166°C között 1,45 g sárga olaj, n_D^{20} : 1,5551. Termelés: 36%.

Analízis: $C_{12}H_{15}N_3 = 201,26$. Számított N%: 20,88. Talált N%: 20,75.

A maradék 1,1 g. Éter-petroléter elegyből kristályosítva: 0,55 g. op: 48–49°C. Termelés 28%.

Analízis: $C_{12}H_{15}N_3 = 201,26$. Számított N%: 20,88. Talált N%: 21,50.

Fenilazid és difenilacetilén

a) 1,2 g fenilazid (1 cmól) és 1,8 g difenilacetilén (1 cmól) 5 ml abs. alkoholos elegye 3 órán át forralva. A lehűléskor bedermedt elegy leszívatva 0,70 g terméket eredményez, op.: 59°, difenilacetilénnel depressziót nem ad.

b) 0,6 g fenilazid (0,5 cmól) és 0,9 g difenilacetilén (0,5 cmól) elegye 150°-on, 2 órán át reagáltatva bedermedt. Forró éterrel digerálva és a maradékot abs. alkoholból kristályosítva, 0,75 g vattaszerű, fehér kristályos anyag vált ki, op.: 238°. Termelés: 50%.

Analízis: $C_{20}H_{15}N_3 = 297,34$. Számított N%: 14,13. Talált N%: 14,24.

Köszönettel tartozunk Molecz István technikusnak és N. Járdánházy Juditnak, akik a kísérletek elvégzésénél működtek közre, valamint Kerecsényi Györgyné technikusnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

Összefoglalás

Általánosan megvizsgáltuk az azido-vegyületek és a fenilacetilén reaktivitásának kérdését. Preparatív úton igazoltuk, hogy alkil-, aril- és aralkil-azidok esetében egyaránt összemérhető termeléssel képződnek az addíció során az izomer triazol vegyületek. Ezek a tapasztalataink elméleti megfontolásainkkal összhangban vannak és egyben a fenilacetilén reaktáns elektrofil jellegét támasztják alá. Kísérleteink során több új azido és triazol-vegyületet állítottunk elő, ezek sajátságait leírtuk.

Irodalom

1. Curtius, T.: Ber. 16, 2230 (1883)
2. Angeli, A.: Atti R.Accad.naz.Lincei, Rend. 16, 7902 (1907)
3. Thiele, J.: Ber 44, 2522 (1911)
4. Brockway, L.A., Pauling, L.: Proc.Nat.Acad.Sci.U.S. 19,860 (1933)
5. Bragg, W.H.: Nature 134, 138 (1934)
6. Összefoglalólag: Boyer, J.H., Canter, F.C.: Chem.Rev. 54, 20 (1954)
7. Micheel, A.: J.prakt.Chem. 48, 94 (1893)
Dimroth, O., Fester, F.: Ber. 43, 2219 (1910)
8. Böhme, H., Merf, D.: Ber. 90, 446 (1957)
9. Gompper, R.: Ber. 90, 382 (1957)
10. Dimroth, O.: Ber. 35, 4048 (1902)
11. Sheeham, J.C., Robinson, C.A.: Am.Soc. 73, 1207 (1951)
12. Lindsay, R.O., Allen, C.F.H.: Org.Syn.XXII. 96 (1942)
13. Curtius, T., Erhart, G.: Ber. 55, 1565 (1922)
14. Lieber, E., Chao, T.S., Ramachandra Rao, C.N.: J.Org.Chem. 22,238 (1957)
15. Hessler, J.C.: Org. Syn.Coll.Vol.I. 438.
16. Smith, L.J., Falkof M.M.: Org.Syn.Coll.Vol.III. 350.

Érkezett: 1957. december 20.

AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA II.

Azido- és acetylgyök meghatározása egymás mellett

Messmer András és Mlinkó Sándor

Azido-aceto-cukormodellvegyületek nitrogéntartalmát mikro-Dumas-módszerrel, az acetyl meghatározásokat Clark szerint kívántuk végezni. Míg a nitrogén-értékek az elméletileg számítottakkal megegyeztek, az acetyl-százalékok ingadozó mértékben és jelentősen nagyobbak voltak a vártaknál. E jelenséget Bertho (1), az acetyl-azido-cukorvegyületek első előállítója is észlelte. Összefoglaló közleményének kísérleti részében megemlíti, hogy a nagyobb acetyl-százalékok fellépésének valószínű oka az azid-csoport jelenlétében keresendő.

Az acetyl- és azid meghatározások eljárásainak összehasonlítása lehetővé teszi a kérdés részletesebb magyarázatát.

A Clark-féle acetyl-meghatározás (2) a vizsgálandó anyag alkoholos-lugos hidrolízisével kezdődik. A reakció-elegyhez kénsavat adva, az anyag acetylgyökeinek megfelelő mennyiségű ecetsav szabadul fel, melyet vízgőzdesztillációval kihajtva, acidimetrikusan titrálunk. Az acetyl-csoportok mellett azido-gyököket is tartalmazó molekula lugos hidrolízise alkáliacetát mellett nyilvánvalóan alkáli-azidot is eredményez. Savanyítás után ezért a vízgőzzel együtt az ecetsavon kívül hidrogénazid is átdestillál és a titrálás során nagyobb lug-fogyasztást eredményez. Ezt a meggondolást alátámasztja Stollé és Storch (3) közleménye, mely az egyetlen általunk ismert irodalmi adat organikus azidok kvantitatív meghatározására. Idézett szerzők más természetű vizsgálataik mellett vegyületük azido-gyök tartalmának meghatározását a következő módon írják le: Az anyagot nátriummetiláttal forralják, majd ledestillálva az alkoholt, a maradékot híg kénsavval elegyítik és vízgőzdesztillációt végeznek. A desztillátumban jelentkező hidrogén-azidot luggal titrálják.

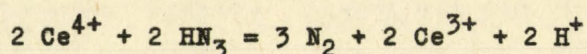
Ilyen előzmények után vetődött fel annak a lehetősége, hogy ne csak a hidrogénazid zavaró hatását küszöböljük ki az acetyl meghatározás során, hanem végrehajtsuk mindkét gyökcsoporthoz kvantitatív meghatározását egymás mellett. Cél-szerű munkarendnek látszott, továbbra is a Clark-féle készülékben dolgozni, és az acetyl- és azido gyököket tartalmazó anyag hidrolízise után, a savanyított elegyből megkísérelni az ecetsav és hidrogénazid tökéletes kidesztillálását, majd meghatározni a desztillátum összes-savasságát. Ez az érték kvantitatív kísérleti körülmények között, a keletkezett ecetsav és hidrogénazid összegével ekvivalens. Tervünk az volt, hogy a megtitrált semleges desztillátumból végül valamely ismert anorganikus azid-meghatározási módszerrel megállapítjuk az azid-tartalmat. Ennek ismeretében és az összes-savasságból könnyen kiszámítható az acetyl-tartalom is.

A hidrogén-nitrogén-sav és az ecetsav egylépésben végrehajtható titrálásához alapot nyújt az a körülmény, hogy disszociációs állandóik (4) közel egyformák:

$$K_{\text{HN}_3} = 2,0 \cdot 10^{-5} \quad (20^\circ\text{C-on})$$

$$K_{\text{HOAc}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad (20^\circ\text{C-on})$$

Az azid-ionok meghatározása a semleges reakció-elegyből Martin (5) szerint, az alábbi cerimetriás egyenlet értelmében, látszott célravezetőnek:



Martin 0,1 n oldatokat alkalmazott és a ceri-ion feleslegét, káliumjodid közvetítésével, tioszulfát-oldattal mérte vissza. Megállapítása szerint a ceri felesleg nem zavar és a reakció 5 perc alatt teljesen végbemegy, de egy perc a lefutásához nem elegendő.

Vizsgálatainkat a rendelkezésünkre álló, ismert Clark-féle acetil-meghatározó készülékben végeztük és arra törekedtünk, hogy Clark eljárását csak a szükségletnek megfelelően módosítsuk. Számos meghatározás eredményéből megállapítottuk, hogy az azid- és acetilmeghatározásra feltételezett elvi elképzelésünk helyes, de a gyakorlati kivitelezéshez két zavaró körülményt kell kiküszöbölnünk. Egyrészt az oldószerként alkalmazott - oxidálható - alkohol zavaró hatását szükséges teljesen eliminálni, másrészt gondoskodni kell az alacsony forráspontú (37°) hidrogénazid tökéletes megkötéséről. E zavaró hatások kiküszöbölése a lugos reakció-elegy kétszeres vízgőzdesztillációjával, ill. a savanyított elegy desztillátumának teljes megkötésével bizonyult megvalósíthatónak, amint azt a kísérleti részben részletesen leírjuk.

1. táblázat

Egymás mellett végzett azid- és acetil-meghatározás adatai

Vizsgált vegyület	Bemérés mg	0,02 n KOH ml	0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ml	0,01n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml	Azid % talált	Azid % számít.	Acetil% talált	Acetil% számít.
Nátrium-azid	5,923	-	10,000	1,338	64,29	64,63	-	-
"	6,058	-	10,000	1,200	63,82	64,63	-	-
Azido-acetil d-glükóz	16,747	-	5,000	0,630	11,09	11,16	-	-
"	15,933	-	5,000	0,870	11,02	11,16	-	-
"	12,792	10,570	4,020	0,565	11,48	11,16	45,28	46,11
"	11,848	10,020	4,000	0,737	11,71	11,16	46,31	46,11
"	11,766	9,875	4,000	0,865	11,35	11,16	46,29	46,11
"	11,466	9,768	7,000	3,910	11,57	11,16	46,88	46,11
Azido-acetil d-galaktóz	11,831	8,680	5,000	1,540	11,26	11,16	45,83	46,11
"	11,382	8,400	6,000	2,560	11,48	11,16	45,96	46,11

A táblázat a titrálásoknál leolvasott ml-ek számadatai mellett, a következő faktorokkal számított végeredményeket tartalmazza:

$$1. F_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 1,010$$

$$F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,000$$

$$F_{\text{KOH}} = 0,8016$$

$$2. F_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,9398$$

$$F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,9893$$

$$F_{\text{KOH}} = 0,9091$$

Az 1.-alatti faktorok a nátriumazid és az azido-acetil-glükóz meghatározására, a 2.-alatti faktorok az azido-acetil-galaktóz meghatározására vonatkoznak,

A meghatározások eredményeit az 1. táblázat foglalja össze. Amint a táblázat adataiból kitűnik, a nagy azidtartalmú nátriumazid is kielégítően meghatározható eljárásunk szerint, a Clark-féle acetil-meghatározó készülékben. A kisebb azid-tartalmú acetilazido-glükóz azid-meghatározása pedig már teljesen megfelel az organikus mikroanalízisek pontosságának. Amint a további adatokból látható, az azid- és acetil-gyök egymás mellett történő meghatározása nem érinti az azid-csoport meghatározására már elért pontosságot és ugyanakkor a nyert acetil %-ok is megfelelnek a Clark-féle acetilmeghatározásnál általában elérhető pontosságnak.

Kísérleti rész

A. A meghatározáshoz használt vegyületek

1. Nátriumazid, Merck p.a.
2. 1-Azido-acetil-d-glükóz, Bertho (1) szerint előállítva.
3. 1-Azido-acetil-d-galaktóz, Bertho (1) szerint előállítva.

B. A meghatározáshoz szükséges reagenciák

0,02 n KOH

0,02 n $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$

0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - 2 n kénsavas oldatban

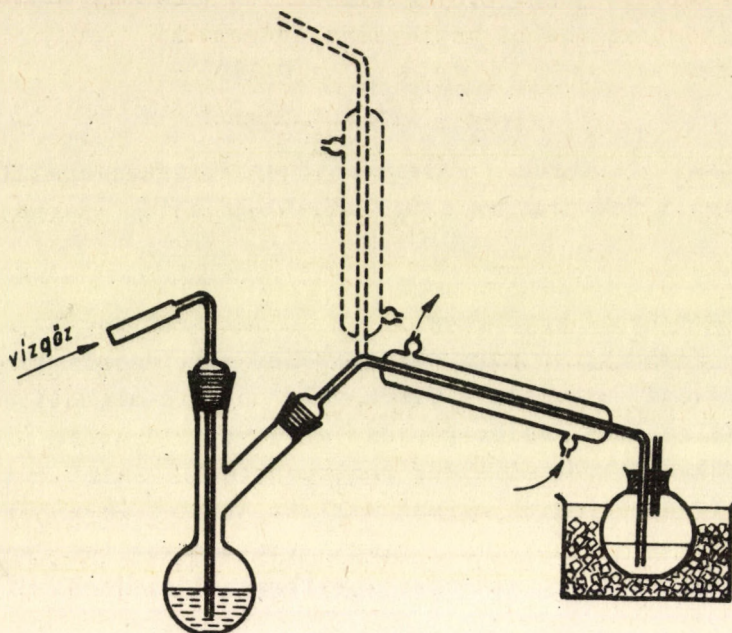
0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

4%-os KJ. oldat

n-alkoholos KOH (Clark-szerint /2/)

kénsavas MgSO_4 (Clark-szerint /2/)

A 0,02 n KOH és a 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mérőoldatok faktorát a 0,02 n $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -re állítottuk be, míg a 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mérőoldatát a 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal határoztuk meg.

C. A meghatározás kivitelezése

1. ábra

A Clark-féle acetilmeghatározó készülék (1. ábra) gömblombikjába a vizsgálandó anyag azid-tartalmától függő (3-5 ml 0,01 n ceri oldattal egyenértékű) mennyiséget mérünk be. Ez általában 5-20 mg között változik. Hozzáadunk 2 ml n alkoholos kálilugot, majd visszacszepegtető hűtőállás mellett 4 percen át óvatosan forraljuk. A 4 perces hidrolízis után a hűtőt ledesztilláló állásba forgatjuk és az alkohol zömét óvatos hevítéssel ledesztilláljuk, anélkül, hogy az anyagot teljesen szárazra párolnánk. A desztilláló lombikot ezután az előre felfűtött vizgőzfejlesztő lombikkal csatlakoztatjuk és a maradék alkoholt vizgőzzel kihajtjuk. A vizgőzdesztillációt addig folytatjuk, míg a desztilláló lombikban körülbelül 2 ml víz gyűlik össze. A vizgőz bevezetést ekkor megszakítva, a lombikból a vizet óvatos hevítéssel ledesztilláljuk. Ezután a vizgőz bevezetést és az ezt követő desztillálást még egyszer megismételjük, az alkohol nyomok teljes eltávolítása céljából.

A desztilláló lombikban maradt reakciós elegyhez a Clark-féle acetilmeghatározásnál szokásos 18 ml magnéziumsulfátos-kénsavat, továbbá 1 ml (1:2 arányban) hígított kénsavat adunk. Most az ily módon savanyított rendszert vetjük alá vizgőzdesztillációnak. A hűtő vége a lombik aljáig ér és desztilláció közben a szedőlombikot jeges vízben hűtjük, ugyancsak erős vízáramot engedünk keresztül a hűtőn is, a hidrogénazid-vesztés elkerülése céljából. Desztillálás közben a gömblombikot mikroégővel melegítjük és arra törekszünk, hogy annak térfogata közelítőleg állandó maradjon. 15 perc alatt 50 ml desztillátumot szedünk; ehhez 3 csepp fenolftalein indikátort adva és 0,02 n káliumhidroxiddal titrálva megállapítjuk az össz-savasságot. A titrálást a levegő széndioxid tartalmának kizárása céljából ajánlatos nitrogén-áramban végezni.

A semlegesített és ismert össz-savasságú oldathoz az azid-tartalom megállapítása céljából mikro büretta segítségével 5-6 ml 0,01 n ceriszulfát oldatot

mértünk. 5 percig állni hagyjuk, majd 2 ml 4%-os káliumjodid oldatot adunk hozzá és 2 perc múlva a kivált jódot 0,01 n tioszulfát oldattal titráljuk.

A számítást az alábbi képletekkel végeztük:

$$\text{Azid\%} = \frac{(a-b) \cdot 42,024}{A}$$

$$\text{Acetil\%} = \frac{(x - \frac{a-b}{2}) \cdot 86}{A}$$

ahol a = hozzáért 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ml

b = fogyott 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml

x = fogyott 0,02 n KOH ml

A = bemérés mg-ban

mivel 1 ml 0,01 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ekvivalens 0,42 mg azido-gyökkel

és 1 ml 0,02 n KOH ekvivalens 0,86 mg acetyl-gyökkel.

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy az acetyl- és azido-gyökcsoportokat tartalmazó vegyületek acetyl-tartalma régebben - a Clark-féle acetyl meghatározás során - a keletkező hidrogénazid miatt nem volt meghatározható. A Clark-féle készüléket megtartva, eljárást dolgoztunk ki acetyl- és azido-gyökcsoportok egymás mellett történő meghatározására. Nátriumazid standardból, valamint azido-acetyl cukor modellvegyületeinkből a szerves mikroanalitikában szokásos pontossággal végeztünk azid- és acetyl-meghatározást.

Irodalom

- 1) Bertho, A.: Ann. 564, 238 (1949).
- 2) Clark, E.P.: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 8, 487 (1936), 9, 539 (1937).
- 3) Stollé, R., Storch, H.: J.prakt.Chem. (II), 135, 128 (1932).
- 4) West, Ch.A.: J.Chem.Soc. 77, 705. (1900).
- 5) Martin, J.: J.Am.Chem.Soc. 49, 2133 (1927).

Érkezett: 1957. december 20.

Spektroszkópiai Osztály Közleményei

Vezető: Dr. Varsányi György
a kém. tud. kandidátusa

BRÓMFLUÓRBENZOLIZOMEREK INFRAVÖRÖS SPEKTRUMÁRÓL

Dr. Varsányi György, Holly Sándor

A dihalogénbenzolok vibrációs szerkezetének felderítésében fontos részfeladat brómfluorbenzolisomerek infravörös spektrumának részletes értelmezése. Az alapfrekvenciákra az ultraibolya gőzspektrum folyamatban levő kiértékelésében is szükség van, azonkívül a vizsgálat értékes adatokat szolgáltatott a benzol normálrezgéseinek frekvenciaváltozására a szubsztituensek bevitelével.

A dihalogénbenzolok vibrációs spektrumát a közelmúltban Ferguson, Nielsen és Hudson (p-difluorbenzol) (1), Ferguson, Collins és Nielsen (m-difluorbenzol) (2), Narasimham, El-Sabban és Nielsen (p-klórfluor-, p-brómfluor-, és p-jódfluorbenzol) (3), Harris, Narasimham és Nielsen (m-klórfluorbenzol) (4), végül Narasimham és Nielsen (o-klórfluorbenzol) (5) vizsgálta. Az o- és m-brómfluorbenzol infravörös és Raman-spektrumáról a mai napig nem jelent meg közlemény.

Az infravörös spektrumot folyadékállapotban, 0,028 mm rétegvastagság mellett IKSz 11 típusú spektrométerrel vettük fel. A felvételhez NaCl és LiF prizmat használtunk. A közeljövőben vizsgálatainkat ki óhajtjuk terjeszteni KBr prizma segítségével a 17-25 μ közötti területre is. Bár vizsgálatunk kiterjedt mindhárom izomer spektrumára, jelen közleményben a p-brómfluorbenzollal nem kívánunk foglalkozni, mivel a felvett spektrum pontosan egyezett Narasimham és munkatársai által vizsgálttal.

A m- és o-brómfluorbenzol a C_s szimmetriaosztályba tartozik, melynek egyetlen szimmetriaeleme a molekula síkja. Tekintve azonban, hogy a molekulán belül létesíthető elektromos erőtér szempontjából a két halogén között lényeges különbség nincsen (6), a molekulákat a nagyobb szimmetriájú C_{2v} ill. C_{2v}^X pontcsoportok szimmetria-szempontjai szerint tárgyalhatjuk. Ezek a szimmetriaosztályok két síkkal és egy digirrel is rendelkeznek. A C_{2v} és a C_{2v}^X osztályok között az a különbség, hogy a digir és egyben a két merőleges sík metszésegyenese első esetben, azaz az 1,3-diszubsztituált származékban a 2-es és 5-ös szénatomokon, az 1,2-származékban pedig az 1,2- és a 4,5-kötésközéppontokon megy át. A C_s , C_{2v} és C_{2v}^X pontcsoportok transzformációs sajátságait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

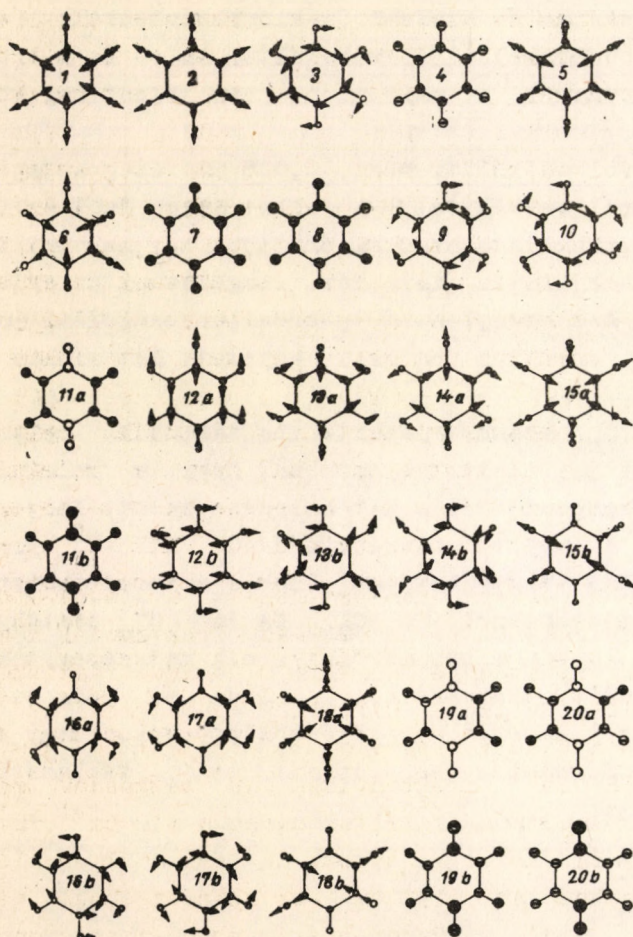
C_{2v} C_{2v}^X	C_s	C_2	σ_h	σ_v	átmeneti momentum iránya
a_1	a'	+	+	+	y (x)
a_2	a''	+	-	-	inaktív
b_1	a'	-	+	-	x (y)
b_2	a''	-	-	+	z

C_2 : digir

σ_h : szimmetriasík a molekula síkjában

σ_v : " " síkjára merőlegesen

A z-tengely merőleges a molekula síkjára, az y-tengely szénatomokon, az x-tengely kötésközéppontokon megy keresztül. A zárójelben levő tengelyirányok a C_{2v}^X osztályra vonatkoznak.



1. ábra

A spektrumok értelmezésében nagy segítségünkre volt az igen hasonló természetű klórfluorbenzol-izomerek szinképe. A klóratomok kicserélése brómra ugyanis - annak ellenére, hogy a bróm tömege több mint kétszerese a klórénak - csak néhány normálrezgés frekvenciáját változtatja meg. A szubsztituensek bevitelével okozott frekvenciaváltozásokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. A benzolszármazékok frekvenciáit Herzberg (7) alapján számoztuk. Az első oszlopban a fluorbenzol frekvenciáit Whiffen nyomán (8) közöljük, a többi adatot (2)-től (5)-ig idézett munkák alapján állítottuk össze. A zárójelben levő szimmetriasimbólumok a C_{2v}^X osztályra vonatkoznak. A táblázatban módosítanunk kellett egy-két Ferguson és munkatársai (2) valamint Harris és munkatársai (4) által közölt besorolást. Így a m-difluorbenzol esetében Fergusonék három 3000-es frekvenciát sorolnak a_1 szimmetriába, viszont egy 1600-as frekvenciát sem. Ez egyedülálló

2. táblázat

Sorszám szimmet.	F-benzol	m-di-F	p-Cl-F	p-Br-F	m-Cl-F	o-Cl-F
1. a_1	1220	1279	1232	1228	1221	1264
2. a_1	1008	1008	1090	1066	1003	1237
3. b_1	1295	952	630	627	883	1157
4. b_2	754	774	827	824	778	755
5. $a_1(b_1)$	3101	1256	1154	1155	1264	1287
6. $a_1(b_1)$	808	525	680	596	519	554
7. $b_2(a_2)$	894	849	753	753	862	804
8. $b_2(a_2)$	685	674	691	689	673	698
9. $b_1(a_1)$	1324	1337	1289	1289	1297	1029
10. $b_1(a_1)$	405	458	336	323	406	231
11a. $a_2(b_2)$	826	599	839	831	483	535
11b. $b_2(a_2)$	982	862	936	931	992	929
12a. $a_1(b_1)$	3067	3049	3184	3170	3030	3171
12b. $b_1(a_1)$	3091	?	3152	3188	3082	3083
13a. $a_1(b_1)$	1499	1454	1489	1485	1432	1482
13b. $b_1(a_1)$	1460	1490	1403	1400	1480	1450
14a. $a_1(b_1)$	1022	1068	1015	1013	1063	1071
14b. $b_1(a_1)$	1066	1120	1126	1090	1084	826
15a. a_1	3044	3087	3078	3077	3082	3071
15b. b_1	3058	3096	3101	3115	3189	3025
16a. a_1	1596	1664	1596	1589	1600	1597
16b. b_1	1603	1616	1596	1597	1600	1588
17a. a_1	1157	736	815	810	682	680
17b. b_1	1156	1157	1266	1274	1157	1127
18a. a_1	519	331	376	290	245	375
18b. b_1	614	514	420	416	410	496
19a. a_2	955	879	868	868	808	850
19b. b_2	500	482	499	497	444	443
20a. a_2	400	251	368	340	245	269
20b. b_2	242	235	267	224	191	167

példa volna a benzolszármazékok normálrezgései körében, ezért a táblázatban - hasonlóan a többi benzolszármazék rezgéseéhez - a 3000-es frekvenciák közül kettőt-kettőt, az 1600-asok közül pedig egyet-egyet a_1 ill. b_1 szimmetriatípusba soroltunk. A m-klórfluorbenzol esetében viszont Harris és munkatársai az a' rezgések között eggyel több 1000 cm^{-1} -en felüli frekvenciát sorolnak be, mint a m-difluorbenzolnál, ezzel szemben a 458 cm^{-1} frekvenciájú 10. rezgésnek megfelelő frekvencia nem szerepel felsorolásukban. Találtak ugyan a 410 cm^{-1} frekvenciájú alaprezgés mellett 406 cm^{-1} -nél is egy sávot, de ezt a 37-es klór-izotopnak tulajdonították. Ezzel szemben az 1131 cm^{-1} -es alaprezgésnél vélt frekvencia, mely mind az infravörös, mind a Raman-spektrumban igen gyengén jelent meg, valószínűleg a mindkét spektrumban igen intenzív 245 és 883 cm^{-1} frekvenciájú alaprezgések kombinációja. A kombináció a C_{2v} szimmetriaosztályban

B_1 szimmetriájú. Hogy Harris és munkatársai által adott besorolás ennek az egyetlen normálrezgésnek az esetében nem tartható fenn, az abból is következik, hogy ők az 1600-as és 3000-es frekvenciákon kívül (melyek a C_{2v} osztályban három a_1 rezgést tartalmaznak) kilenc alaprezgésnek minősített sávban fedeztek fel az infravörös gőzspektrumban B-konturt. (B-sávnak nevezik rotációs szerkezete alapján az olyan átmenetnek megfelelő sávot, melyben az átmeneti momentum annak a főtehetetlenségi tengelynek az irányában fekszik, melyre vonatkoztatott tehetetlenségi nyomaték a három közül nagyságban a második; ez az 1,3-klórfluorbenzolban a 2-es és 5-ös szénatomokon átmenő tengely (y-tengely), ami az 1. táblázat szerint megfelel az átmenet A_1 jellegének). A C_{2v} osztályba sorolt dihalogénbenzolmolekula azonban csak tizenegy a_1 rezgéssel rendelkezik, tehát a három nagyfrekvencia és a kilenc további B-konturos sáv közül egyet nem minősíthetünk a_1 alapfrekvenciának. Megjegyzendő, hogy a fentemlitett 1131 cm^{-1} -es sáv a közölt spektrum alapján legalább olyan mértékben rendelkezik A-, mint B-konturral, ami tehát a B_1 kombináció feltételezését is megengedetté teszi. Harris és munkatársainak a besorolását az a'' rezgések esetében is módosítanunk kellett. Itt a kisfrekvenciájú rezgésekből tételeznek fel egyel többet, mint a m-difluorbenzolban. Két esetben megjegyzik, hogy a 385 cm^{-1} -es és a 483 cm^{-1} -es sávok lehetnek a 191 cm^{-1} -es ill. 245 cm^{-1} -es alaprezgések 0-2 átmenetei, ami az utóbbinál igen valószínűtlen, mivel a sáv rendkívül intenzív, viszont az előbbinél a talált igen gyenge sáv esetében joggal feltételezhető. A 385 cm^{-1} -es sávot tehát nem tartjuk alaprezgésnek. A 808 cm^{-1} -nél feltételezett kombinációt ($245 + 564$) sem lehet elfogadni, mivel a spektrumban nem fordul elő 564 cm^{-1} frekvenciájú alaprezgés. A 808 cm^{-1} emellett nagyon jól beleillik a 19a rezgés frekvenciái közé.

A m- és o-brómfluorbenzol infravörös spektrumának értelmezésében a klórfluorbenzolisomerek infravörös spektrumát a következő megfontolások alapján használtuk fel:

A 2. táblázat alapján megállapítottuk, mely rezgések frekvenciája változik számottevő mértékben a szubsztituens bevitelével a fluorbenzolhoz képest. Ezek a 3., 5., 6., 9., 10., 11a., 11b., 14b., 17a., 18a., 19a., 19b., 20a., és 20b. rezgések. A következőkben megállapítottuk, hogy a változás ellenére mely esetben nem várunk lényeges különbséget a klórfluor- és brómfluorbenzolek frekvenciái között. Ezek szerint a 3., 9., 10., 11b és 19b. rezgések esetében azért várunk a m- és o-izomereknél hasonló frekvenciákat, mert a p-klórfluor és p-brómfluorbenzolisomerek megfelelő frekvenciái is majdnem azonosak. A 11a. és 19a. rezgések frekvenciája is csaknem azonos a p-klórfluor- és p-brómfluorbenzolban, viszont a benzol megfelelő rezgéseiben az y-tengelyben, tehát p-helyzetben levő atomoknak nincs szabadsági foka, úgyhogy itt a frekvenciák azonosságát nem vonatkoztathattuk a m- és o-izomerekre is. A 17a és 20a rezgéseknél sem várhatunk lényeges frekvenciaváltozást, mert a m-difluor- és m-klórfluorbenzol megfelelő frekvenciája között sincs nagyobb különbség. Ezt egyaránt vonatkoztathatjuk mind a m-, mind az o-izomerre. Az 5. és 6. rezgés esetében viszont csak a metaizomerre állíthatjuk, hogy a frekvencia az egyik halogén kicserélésével közel állandó marad az említett rezgések trigonális szimmetriája következtében. Ezek szerint várhatjuk a frekvencia megváltozását a m-brómfluorbenzolban a 11a., 18a., 18b., 19a., és 20b., az o-brómfluorbenzolban pedig az 5., 6., 11a., 14b., 18a., 18b., 19a., és 20b., rezgéseknél.

A két izomer infravörös spektrumának adatait a 3. táblázatban közöljük.

3. táblázat

Hullámszám cm ⁻¹	m-klórfluorbenzol intenzitás	értelmezés	szimmet.
673	igen erős	8.	b ₂
683	igen gyenge	17a.	a ₁
732	igen gyenge	10.+18b. (408+325)	A ₁
774	igen erős	4.	b ₂
806	igen gyenge	19a.	a ₂
860	igen erős	7.	b ₂
883	igen erős	3.	b ₁
927	igen gyenge	6.+10. (519+408)	B ₁
968	gyenge	4.+20b. (774+194)	A ₁
992	igen gyenge	11b.	b ₂
1004	erős	2.	a ₁
1062	erős	14a.	a ₁
1084	erős	14b.	b ₁
1110	igen gyenge	{7.+20a. (860+248) 8.+19b. (673+434)}	B ₁ B ₁
1156	erős	17b.	b ₁
1182	igen gyenge	4.+10. (774+408)	A ₂
1218	igen erős	1.	a ₁
1262	igen erős	5.	a ₁
1289	közepes	9.	b ₁
1332	gyenge	14b.+20a. (1084+248)	B ₂
1425	igen erős	13a.	a ₁
1469	igen erős	13b.	b ₁
1513	gyenge		
1582	igen erős	16.	a ₁ -b ₁
1652	gyenge	1.+19b. (1218+434)	B ₂
1714	gyenge	13b.+20a. (1469+248)	B ₂
1750	igen gyenge	13a.+18b. (1425+325)	B ₁
1798	igen gyenge	13b.+18b. (1469+325)	A ₁
1860	gyenge	13a.+19b. (1425+434)	B ₂
1925	gyenge	7.+14a. (860+1062)	B ₂
2083	gyenge	{1.+7. (1218+860) 2.+14b. (1004+1084)}	B ₂ B ₁
2440	igen gyenge	{7.+16a. (860+1582) 9.+17b. (1289+1156) 1. (2x1218)}	B ₂ A ₁ A ₁
2484	igen gyenge	13a.+14a. (1425+1062) 1.+5. (1218+1262)	A ₁ A ₁
2692	igen gyenge	1.+13b. (1218+1469) 5.+13a. (1262+1425)	B ₁ A ₁
2857	igen gyenge	14a. (2x1425)	A ₁
3012	igen gyenge	12a.	a ₁
3058	közepes	12b.	b ₁
3077	igen gyenge	15a.	a ₁
3175	gyenge	15b.	b ₁

<u>o-brómfluorbenzol</u>			
678	erős	17a.	a ₁
698	igen gyenge	8.	a ₂
710	igen gyenge	18b.+20a. (449+261)	B ₂
752	igen erős	4.	b ₂
786	igen gyenge	7.	a ₂
819	igen erős	14b.	a ₁
848	közepes	19a.	a ₂
876	gyenge	19b. (2x438)	A ₁
937	erős	11b.	a ₂
972	gyenge	6. (2x487)	A ₁
1029	igen erős	9.	a ₁
1053	erős	10.+14b. (234+819)	A ₁
1072	igen erős	14a.	b ₁
1118	erős	17b.	b ₁
1126	gyenge	17a.+18b. (678+449)	B ₁
1157	közepes	3.	b ₁
1198	igen gyenge	11b.+20a. (937+261)	A ₁
1236	igen erős	2.	a ₁
1261	igen erős	1.	a ₁
1282	igen gyenge	5.	b ₁
1350	igen gyenge	10.+17b. (234+1118)	B ₁
1376	gyenge	11b.+19b. (937+438)	B ₁
1405	igen gyenge	?	
1446	erős	13b.	a ₁
1475	igen erős	13a.	b ₁
1579	igen erős	16.	a ₁ -b ₁
1651	igen gyenge	3.+6. (1157+487)	A ₁
1680	gyenge	10.+13b. (234+1446)	A ₁
1736	igen gyenge	13a.+20a. (1475+261)	B ₂
1785	közepes	11b.+19a. (937+848)	A ₁
1901	gyenge	10.+14b.+19a. (234+819+848)	A ₂
1933	igen gyenge	6.+13b. (487+1446)	B ₁
2062	igen gyenge	9. (2x1029)	A ₁
2088	igen gyenge	2.+19a. (1236+848)	A ₂
2134	igen gyenge	5.+19a. (1282+848)?	B ₂
2484*	gyenge	9.+13a. (1029+1475)	B ₁
2571	igen gyenge	13b.+17b. (1446+1118)	B ₁
2762	igen gyenge	5.+13a. (1282+1475)	A ₁
3012	igen gyenge	15b.	b ₁
3067	közepes	15a.	a ₁
3115	igen gyenge	12.	a ₁ -b ₁
4168	igen gyenge	3.+15b. (1157+3012)	A ₁

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a long and detailed letter, covering many topics, including the state of the Union, the progress of the war, and the administration of the government. The letter is written in a formal and dignified style, and is signed by Abraham Lincoln.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 10, 1862. It is a detailed report on the military operations of the Union Army during the year 1861. The report is written in a clear and concise style, and is signed by General George B. Frisbie.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 15, 1862. It is a detailed report on the naval operations of the Union Navy during the year 1861. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Admiral John A. B. Ford.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 20, 1862. It is a detailed report on the land and mineral resources of the United States during the year 1861. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Secretary John P. Kennedy.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 25, 1862. It is a detailed report on the financial operations of the United States government during the year 1861. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Secretary William A. Richardson.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated February 1, 1862. It is a detailed report on the military operations of the Union Army during the year 1862. The report is written in a clear and concise style, and is signed by General George B. Frisbie.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated February 5, 1862. It is a detailed report on the naval operations of the Union Navy during the year 1862. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Admiral John A. B. Ford.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated February 10, 1862. It is a detailed report on the land and mineral resources of the United States during the year 1862. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Secretary John P. Kennedy.

9. The ninth part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated February 15, 1862. It is a detailed report on the financial operations of the United States government during the year 1862. The report is written in a clear and concise style, and is signed by Secretary William A. Richardson.

10. The tenth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated February 20, 1862. It is a detailed report on the military operations of the Union Army during the year 1862. The report is written in a clear and concise style, and is signed by General George B. Frisbie.

sávok gyenge volta a C_{2v} osztályra vonatkozó kiválasztási szabállyal indokolható. (1. 1. táblázat). Ezért az értelmezésben - a teljesen gyenge kombinációs sávok kivételével - elejtettük mindazokat a kombinációkat, melyek A_2 szimmetriára vezettek volna. A további eljárásban először azokkal a kisfrekvenciájú, tehát a KBr tartományba és a még távolabbi infravörösbe eső rezgésekkel képeztünk kombinációkat, melyeknek frekvenciaváltozása nem volt várható, ill. amelyeknek a frekvenciája legfeljebb $10-20\text{ cm}^{-1}$ -el változhatott a m-klórfluorbenzolhoz képest. Ezek a következők voltak: 245 (20a), 410 (10), 444 (19b) és 520 (6). A legtöbb kombinációs sávra több értelmezést lehetett adni - főleg azért, mert a várható, bár kismértékű frekvenciaváltozás miatt a kombinációkat mintegy 20 cm^{-1} -nyi tűréssel vettük figyelembe, különösen a nagyobb frekvenciák irányában -, de ahol egységes volt az értelmezés, egyes esetekben ott sem tudtunk dönteni, mert pl. két kisfrekvenciájú rezgés kombinációjában nem tudtuk megállapítani az összfrekvencia pontos megoszlását a két alaprezgésre. Az első egyértelmű kombináció az 1182 cm^{-1} -nél levő sávval kapcsolatos, mely igen gyenge lévén, elfogadhattuk az A_2 szimmetriát. Ennek alapján a 10. rezgés 408 cm^{-1} frekvenciáját állapítottuk meg. Az 1332 cm^{-1} -es sávra háromféle kombináció adódott, de kettő közülük A_2 szimmetriájú, valószínűnek tehát a harmadikat kellett elfogadni, amiből a 20a rezgés frekvenciája adódott. Hasonló volt a helyzet az 1652 cm^{-1} -es sávval, melynek két lehetséges kombinációja közül egyik A_2 szimmetriájú lévén, a B_2 szimmetriájút fogadtuk el és ebből megkaptuk a 19b rezgés frekvenciáját. A 10. rezgés frekvenciájának ismeretében a 927 cm^{-1} -es sáv alapján megállapítottuk végül a 6. rezgés frekvenciáját is. A négy alaprezgés frekvenciájának meghatározásával azonban el kellett vetnünk sok sáv számos kombinációját, melyeket a frekvenciák pontos értékének ismerete nélkül előzőleg nagyobb tűréssel vettünk fel. Nem vettük még figyelembe azonban a 11a., 18a., 18b., és 20b. rezgéseket, mivel ezeknek nagyobb frekvenciaváltozását is lehetségesnek tartottuk, tehát körülbelüli értékét sem ismertük. A következőkben azt az eljárást követtük, hogy a már meglevő frekvenciákat a figyelembevett sáv hullámszámaig minden lehetséges számértékkel kiegészítettük, és azt kerestük, hogy egyik-másik nem fordul-e elő többször a feltételezett kombinációkban. Így három sáv esetében találkoztunk a $324-329\text{ cm}^{-1}$ -el, amelyről feltételeztük, hogy ez a m-klórfluorbenzolban 410 cm^{-1} frekvenciájú 18b rezgésnek felel meg. A 968 cm^{-1} -nél levő sáv értelmezésére egyetlen lehetőség a 194 cm^{-1} frekvenciájú 20b rezgés kombinációja volt a 774 cm^{-1} -es 4. rezgéssel, a többi ugyanis a kombinációk A_2 szimmetriája miatt el kellett vetnünk. Az 1513 cm^{-1} -nél levő sávra egyértelmű magyarázatot nem találtunk. Két lehetőség maradt: $9.+18a$ ($1289+224$) vagy $11a+14b$ ($429+1084$). Az első B_1 , a második B_2 szimmetriájú volna. A fenti feltételezésekben szereplő 224 és 429 cm^{-1} frekvenciákon kívül az ismert frekvenciákkal alkotott kombinációkból a következő értékek adódtak még: 251 , 295 , 357 , és 451 cm^{-1} . Az első hármat sem a m-klórfluorbenzol 245 cm^{-1} frekvenciájú 18a, sem 483 cm^{-1} frekvenciájú 11a rezgéséhez nem rendelhattuk, az utolsót pedig azért nem rendeltük a 11a rezgéshez, mert az az 1062 cm^{-1} -es 14a rezgéssel A_2 átmenetet létesítene. Hogy a sáv melyik feltételezésnek felel meg, a gőz infravörös spektruma alapján lehetne eldönteni, mert a sávkontur B_1 szimmetria esetén A , B_2 esetén pedig C típusú.

O-brómfluorbenzol: A spektrum - akárcsak a metaizomer esetében - nagyon hasonlított az o-klórfluorbenzol spektrumához. Ennek értelmében a feltételezhető

nagyobb frekvenciaváltozás ellenére az 5., 14b. és 19a. rezgések alapfrekvenciáját az 1282, 819 és 848 cm^{-1} -nél megjelenő sávokkal azonosítottuk (az o-klórfluorbenzolban 1287, 826, és 850 cm^{-1}). A többi alapfrekvenciát minden nehézség nélkül kiválaszthattuk. Megállapítottuk, hogy a metaizomerrel ellentétben a₂ átmenetek itt viszonylag nagyobb intenzitással is előfordulnak. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a szomszédos halogének következtében a molekula síkszimmetriája is kismértékű változást szenved. A feltételezésekben mindenesetre az A₂ kombinációkat nem zárhattuk ki, még a középerős sávok esetében sem. A KBr-tartományba és a még távolabbi infravörösbe eső alapfrekvenciák közül a 10., 19b és 20a. rezgéseknek csak kis frekvenciaváltozását várhattuk. Az első egyértelmű kombináció a 876 cm^{-1} -nél levő sávból adódott, és pedig a 19b rezgés 0-2 átmenete. Ebből megállapítottuk a rezgés 438 cm^{-1} -es frekvenciáját. Ezt megerősíti az 1376 cm^{-1} -es sáv egyértelmű 438+937 = 1375 kombinációja. Az 1198 cm^{-1} -es sávra eredetileg két értelmezés kínálkozott, és pedig 269+937 = 1206 és 443+752 = 1195, a másodikat azonban a 19b rezgés pontos frekvenciája (438 cm^{-1}) ismeretében el kellett vetnünk (mivel összegben csak 1190 cm^{-1} -et adna), tehát az elsőt kellett elfogadnunk, melyből a 20a rezgés frekvenciájára 261 cm^{-1} adódott. A feltételezést alátámasztotta az, hogy a 261 cm^{-1} -gyel pontosan értelmezni lehetett az 1736 cm^{-1} -es sávot is. A 19b. és 20a. rezgés frekvenciájának pontos ismeretében további értelmezéseket kellett elvetni, és pedig a 710 cm^{-1} -es sávhoz 269+443 = 712 helyett 261+438 = 699-et, az 1053 cm^{-1} -es sávhoz 269+786 = 1055 helyett 261+786 = 1047-et az 1126 cm^{-1} -eshez 443+678 = 1121 helyett 438+678 = 1116-ot, az 1680 cm^{-1} -es sávhoz pedig 443+1236 = 1679 helyett 438+1236 = 1674-et kellett volna rendelni, melyeket nem vehettük figyelembe. Ezek után az 1053, 1350 és 1680 cm^{-1} -nél levő sávokra csupán egy-egy értelmezés maradt, és mindháromban azonos frekvenciát, a 10. rezgés 234 cm^{-1} -es értékét találtuk (234+819 = 1053, 234+1118 = 1352 és 234 + 1446 = 1680). A többi, ismeretlen frekvenciájú rezgés azonosítása már sokkal nehezebb feladatnak adódott. Mindössze egy fordult elő háromszor a hat, addig nem értelmezett sávban (710, 972, 1126, 1405, 1651 és 1933 cm^{-1}), 486-494 cm^{-1} frekvenciával. A frekvencia alapján ez megfelelhet az 554 cm^{-1} -es 6. vagy az 535 cm^{-1} -es 11a. rezgésnek az o-klórfluorbenzolban, mivel azonban ott csak az előbbi ad alaprezgésben erős sávot, az előbbi értelmezést fogadtuk el. Ezen kívül kétszer fordul elő a 448-449 cm^{-1} -es és a 374-376 cm^{-1} -es frekvencia. Előbbi valószínűleg megfelel az o-klórfluorbenzol 496 cm^{-1} -es 18b. rezgésének, melynek alapátmenete igen erős sávot eredményez a klórszármazék spektrumában. A másodikat megnyugtató módon azonosítani nem tudtuk. Ezekkel a feltételezésekkel egy sáv maradt értelmezetlenül, az 1405 cm^{-1} -nél levő. Itt a lehetséges kombinációkból 144, 169, 248, 287, 333, 376, és 468 cm^{-1} -es értékek adódnak. Az eddig még nem azonosított o-klórfluorbenzolfrekvenciák a következők voltak: 167, 375 és 535 cm^{-1} . A 144 és 169 megfelelhet az elsőnek, a 287, 333 és 376 a másodiknak, a 468 pedig a harmadiknak. Az első kettő szimmetriája B₂, a következő háromé B₁, B₁ és A₁, végül az utolsóé B₁. Mivel a C_{2v}^x szimmetriacsoportban az a₁ szimmetriához A-, a b₁-hez B-, a b₂-höz pedig C-sávkontur járul, csak A-kontur esetén lehetne a kérdést eldöntöttnek tekinteni.

A m- és o-brómfluorbenzol talált és feltételezett alapfrekvenciáit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

FENILAZID VIBRÁCIÓS ÉS ELEKTRON-VIBRÁCIÓS SPEKTRUMÁRÓL

Dr. Varsányi György, Holly Sándor, Szathmáry József

Tapasztalat szerint az azidgyök ($-N_3$) kémiai viselkedése a halogénekéhez hasonló. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a kapcsolt molekula elektronrendszerére $-I$ és $+T$ hatást gyakorol. A három nitrogénatom kapcsolódási módja eldöntöttnek tekinthető, amennyiben Angeli és Thiele szerint a nitrogének egy egyenesben helyezkednek el, az első nitrogén vegyértékszöge azonban nem 180° , hanem körülbelül a nitrózó és azovegyületek vegyértékszögével egyezik meg. A gyök elektronrendszerének sajátosságai, valamint a molekula elektronrendszerére gyakorolt hatás sok esetben kedvezően tanulmányozható a vegyületek vibrációs spektrumán. A kémiai viselkedésben megmutatkozó néhány különlegesség elsősorban az aromás azidokra hívta fel figyelmünket, melyek közül elsőnek a fenilazid spektrumát vizsgáltuk meg részletesen.

A fenilazid abszorpciós spektrumát az ultraibolya szinképtartományban Henri (1), majd újabban Sejnker (2) vizsgálta, és megállapította, hogy az azidgyöknek itt is karakterisztikus abszorpció maximuma van, melyet azonban a benzolgyűrű részben a maga intenzív abszorpciójával elfed. Sejnker a spektrumot oldatban vizsgálta, úgyhogy közelebbi részleteket nem tudott kideríteni. Az infravörös spektrummal már többen foglalkoztak, így elsősorban Sejnker és Szürkin (3), továbbá Boyer (4), Lieber, Levering és Patterson (5), majd legújabban Lieber, Ramachandra Rao, Chao és Hoffman (6). Összehasonlítás céljából a többi azidokkal, a magunk részéről szükségesnek tartottuk, ha a spektrumokat részletesebben értelmezzük, és - tekintettel a kémiai hasonlóságra - összevetjük azokat a monohalogénbenzolok spektrumaival. Mivel a molekula finomszerkezetébe nemcsak a vibrációs sajátosságok, hanem az elektrongerjesztési körülmények megismerésével is betekintést nyerhetünk, az infravörös spektrumon kívül az elektronvibrációs spektrumot is tanulmányoztuk.

Az infravörös spektrumot folyadékállapotban $0,028$ mm rétegvastagság mellett IKSz 11 típusú spektrométerrel, az ultraibolya spektrumot pedig gőzállapotban Zeiss Q 18-as kvarcspektrográffal vizsgáltuk. Az infravörös spektrumot és a rezgési sávok értelmezéseit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A spektrumot nyilván nagyobb felbontással illetve pontosabban vettük fel, mint Sejnker és Szürkin, mert lényegesen több sáv jelentkezett, többek között az ott csak inflexióként megjelenő abszorpciók nálunk jól szeparált sávokként voltak kimérhetők. Ezenkívül vizsgálatunk kiterjedt az 1000 cm^{-1} alatti tartományra is, egészen 650 cm^{-1} -ig. Az azidok infravörös spektrumával foglalkozó szerzők által említett szimmetrikus és aszimmetrikus azidfrekvencia 2114 és 1294 cm^{-1} -nél található (Sejnker és Szürkin utóbbinak 1283 cm^{-1} -t tulajdonít, viszont felvételükön egybeolvadt a sáv az 1272 cm^{-1} -nél megjelent rezgésátmenettel). A gyűrűfrekvenciákat a monohalogénbenzolok infravörös spektrumával történt összehasonlítás alapján azonosítottuk, a számozásban pedig Herzberget (7) követtük.

1. táblázat

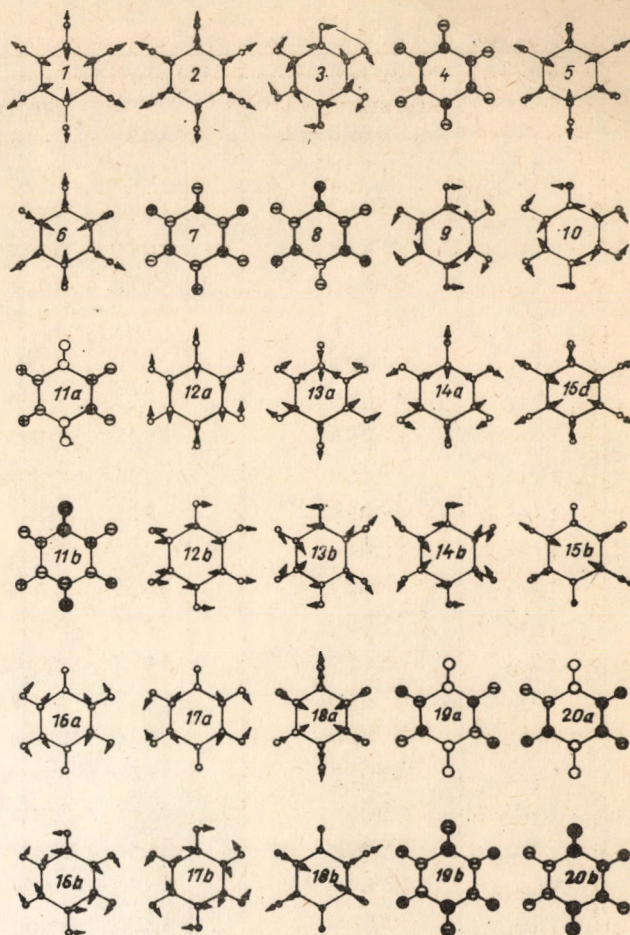
Hullámszám cm^{-1}	Intenzitás	Értelmezés
670	erős	azid (?)
686	erős	gyűrű 8.
751	igen erős	gyűrű 4.
808	közepes	gyűrű 6.
818	gyenge	gyűrű 11a.
897	közepes	azid
962	igen gyenge	gyűrű 19a.
982	igen gyenge	gyűrű 11b.
1004	gyenge	gyűrű 2.
1029	közepes	gyűrű 14a.
1079	közepes	gyűrű 1.
1105	gyenge	gyűrű 6+10.
1133	erős	gyűrű 17b.
1155	gyenge	?
1175	közepes	gyűrű 17a.
1220	igen gyenge	?
1272	gyenge	gyűrű 3.
1294	igen erős	azid
1337	közepes	gyűrű 9.
1488	erős	gyűrű 13a.
1587	erős	gyűrű 16a.b.
1936	gyenge	?
2114	igen erős	azid
2264	gyenge	gyűrű 17b. 0-2
2420	igen gyenge	?
2565	igen gyenge	gyűrű 1+13a.b.
3104	gyenge	gyűrű 12a.b.
3288	igen gyenge	?
3461	gyenge	?
(297)		gyűrű 10.

A kombinációkat az erős sávok frekvenciáinak összegezése alapján tételeztük fel akkor, ha az legfeljebb 2 cm^{-1} -rel tért el a vizsgált sáv frekvenciájától.

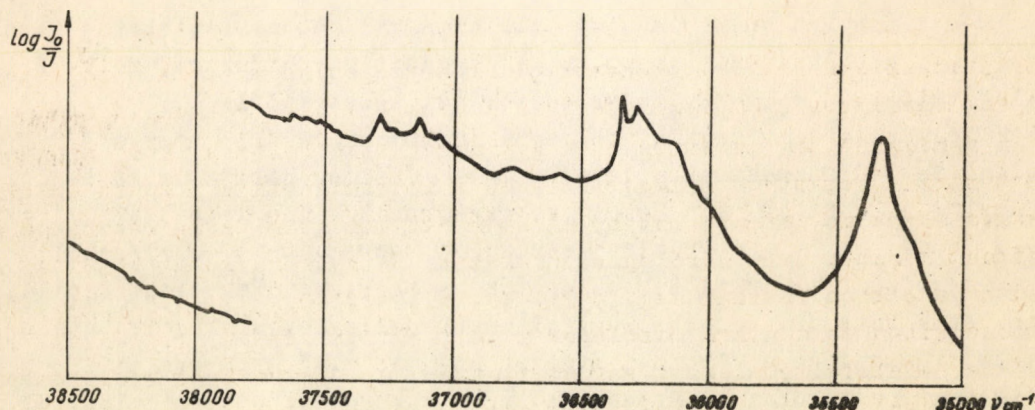
A fenilazid, ha az azidgyök a gyűrű síkjában fekszik, a C_{2v} szimmetriaosztályba tartozik, egyetlen szimmetriaeleme a molekula síkja. Ennek értelmében minden rezgés aktív az infravörösben, az átmeneti momentum pedig részben a molekula síkjában, részben arra merőlegesen fekszik. A gyűrűrezgések közül az átmeneti momentum a síkban fekszik az 1., 2., 3., 6., 9., 10., 12., 13., 14., és 16. rezgés átmeneteiben és a síkra merőleges a 4., 8., 11. és 19. rezgésnél. A 10. rezgés 297 cm^{-1} -nél feltételezett sávját tisztán az infravörös spektrumban nem találtuk meg, mivel eddig a tartományig nem tudtunk elmenni, az ultraibolya spektrumban azonban igen, melynek alapján egy kombinációban itt is feltételeztük. Az 1000 cm^{-1} alatti spektrumintervallumban talált aránylag erős sáv 897 cm^{-1} -nél

bizonyítással azidrezgés, mivel az azidgyök elektrongerjesztésével kombinált sávját az ultraibolya spektrumban is megtaláltuk, továbbá az azóta vizsgált benzilazid és 2,4,6-tribrómbenzilazid spektrumában is jelentkezett, a többi azidfrekvenciákhoz hasonlóan kissé csökkent értékkel. A 670 cm^{-1} -nél talált sávot csak feltételesen minősítettük azidrezgésnek, mivel az ultraibolya spektrumban nem jelentkezik feltűnően. A 2. táblázatban a monohalogénbenzolek és a fenilazidgyűrű alapfrekvenciáit gyűjtöttük össze.

A zárójelben levő R azt jelenti, hogy az illető sávot csak a Ramanspektrumban találták meg. Feltételezésünk szerint a fenilazid vibrációs frekvenciái a klórbenzolhoz állnak legközelebb a hasonló atomsúly ill. gyöksúly miatt. Ettől eltérő feltételezés csak egy-két esetben, pl. a 6. rezgésnél található, az ultraibolya spektrum szerkezeti analógiája miatt, amennyiben valamennyi halogénbenzol spektrumában (a dihalogénbenzoleket is beleértve) a 6. normálrezgés átmenetei szerepelnek viszonylag nagy intenzitással az ultraibolya spektrumban. Mivel Whiffen (8) szerint ez a rezgés a gyűrűt tekintve nagyjából trigonális szimmetriájú, a viszonylag nagy, a fluorbenzoléval csaknem azonos frekvencia azzal értelmezhető, hogy a gyűrűrezgéssel együtt C-N vegyértékrezgés is jelentkezik és ez - a 2. rezgés analógiája alapján a monohalogénbenzolekben - a frekvencia kismértékű növekedését okozza.



1. ábra
A benzol normálrezgései



2. ábra

2. táblázat

Rezgés	F-benzol	Cl-benzol	Br-benzol	J-benzol	Fenilazid
1.	1220	1085	1070	1060	1079
2.	1009 (R)	1003	1001	998	1004
3.	1290	1271	1264	1261	1272
4.	752	740	735	730	751
5.	3040	3029	3029	3031	?
6.	806	701	669	654	808
7.	896	902	903	904	?
8.	685	682	681	684	686
9.	1326	1326	1323	1321	1337
10.	405	297	254	220	(297)
11a.	831	830	832	835	818
11b.	980	985	988	987	982
12a.	3067	3071	3069	3064	3104
12b.	3100	3071	3069	3064	3104
13a.	1499	1477	1473	1473	1488
13b.	1460	1445	1445	1435	?
14a.	1020	1026	1021	1015	1029
14b.	1066	1068	?	?	?
15a.	3053	?	?	?	?
15b.	3072 (R)	3052 (R)	3056 (R)	3048 (R)	?
16a.	1597	1580	1580	1575	1587
16b.	1597	1580	1580	1575	1587
17a.	1156 (R)	1174	1175	1178	1175
17b.	1156	1157	1159	1159	1133
18a.	520	415	314	266 (R)	?
18b.	615	616	615	613	?
19a.	955	965	963	963	962
19b.	501	467	458	448	?
20a.	?	?	409 (R)	398 (R)	?
20b.	242 (R)	196 (R)	181 (R)	166 (R)	?

Az ultraibolya spektrum első pillantásra azt a szerkezetet mutatja, mint általában a szubsztituált benzolok megengedett sávrendszere, mely a benzol - eredetileg tiltott - A_{1g} - B_{2u} sávrendszeréből vezethető le.

A legközelebbi vizsgálat folyamán azonban kiderült, hogy a 35340 cm^{-1} -nél megjelenő és O-O átmenetnek vélt sáv igen diffúz, holott a sávrendszerben vannak aránylag éles sávok is. Semmilyen magyarázatot nem lehet találni hasonló jelenségre, hogy t.i. a vibrációs zérushívó gerjesztett elektronállapotban diffúz, de a gerjesztett rezgési állapotok a gerjesztett elektronállapotban már élesek. Emellett az erősebb rezgési sávok jellegzetes ekvidisztanciája sem jelentkezett, amennyiben a vélt O-O átmenet után az első erős sáv 1059, a második 1951 cm^{-1} -nyire található. Mindebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a sávrendszer nem egységes, hanem a spektrum két, egy diffúz és egy aránylag

éles sávokból álló sávrendszerből tevődik össze. A diffúz sávrendszert az azidgyök elektrongerjesztésének tulajdonítottuk, az éleset pedig a gyűrű π -elektronrendszeréhez rendeltük. A két sávrendszer szétválasztásával megtaláltuk az egyikben jellegzetes szériák első két tagjait, a spektrum általánosan diffúz volta miatt azonban a szériákat tovább követni nem tudtuk. Feltűnő jelenséggé vált, hogy számottevő intenzitással a gyűrű sávrendszerében csak a gyűrűrezgések, az azidgyök sávrendszerében viszont csak az azidfrekvenciák jelentkeztek. Mindössze egy sáv volt olyan, amelyben nem a saját molekularezgésének átmenetét tételeztük fel a megfelelő elektronsávrendszerben, és pedig a 36777 cm^{-1} -es sáv esetében. E feltételezés indoklására még visszatérünk. A 3. táblázatban az ultraibolya spektrum adatait gyűjtöttük össze a feltételezett értelmezésekkel együtt.

3. táblázat

Hullámszám cm^{-1}	Intenzitás és jelleg	Értelmezés	
		gyűrű	azid
35209	gyenge, diffúz		?
35340	igen erős, diffúz		0-0
36062	gyenge, éles	10. 1-0	(-297)
36192	közepes, diffúz		azid (897) (852)
36296	közepes, éles	20b. 1-1	(-63)
36359	erős, éles	0-0	
36613	gyenge, diffúz		azid (1294) (1273)
36777	közepes, diffúz		16b. 0-1 (1437)
37058	gyenge	11a. 0-1	(699)
37143	közepes, éles	6. 0-1	(784)
37229 (37228)	gyenge	2. 0-1 + 20b. 1-1	(932-63)
37291	közepes, éles	2. 0-1	(932)
37516 (37511)	igen gyenge	3. 0-1 + 20b. 1-1	(1215-63)
37574	gyenge	3. 0-1	(1215)
37630	gyenge, éles	13a. 0-1	(1271)
37923 (37927)	igen gyenge, éles	6. 0-2	(2.784)
38070 (38075)	igen gyenge	2. 0-1 + 6. 0-1	(932+784)
38160 (38160)	igen gyenge	2. 0-2 + 20b. 1-1	(2.932-63)
38227 (38223)	igen gyenge, éles	2. 0-2	(2.932)

A gyűrű π -elektronrendszerének 0-0 sávja 36359 cm^{-1} -nél jelenik meg. A sávrendszer a benzol esetében $A_{1g}-B_{2u}$, a monohalogénbenzoloknál A_1-B_1 , a fenilazidnál pedig $A'-A'$ átmenetnek felel meg (9).

A monohalogénbenzolok sorában a fentemlitett sávrendszerhez tartozó elektrongerjesztési energia az atomsúly növekedtével minimumgörbe mentén változik. A minimum a klórbenzol és a brómbenzol között volna, ha a görbe folytonos lenne. A 0-0 sávok frekvenciái, melyek az elektrongerjesztési energiával arányosak, a következők: fluorbenzol 37819 cm^{-1} , klórbenzol 37052 cm^{-1} , brómbenzol 36997 cm^{-1} , jódbenzol kb. 37400 cm^{-1} (10). Ha a fenilazid sávrendszerének gerjesztési energiáját össze akarjuk hasonlítani a monohalogénbenzolokéval, a 0-0

sáv frekvenciájához kb. 300 cm^{-1} -et hozzá kell adni. Ennek az az oka, hogy a fenilazidban kétféle több atom, tehát haddal több normálrezgés van. Mivel a molekula energiájában figyelembe kell venni a vibrációs zérusenergiát, mely az elektrongerjesztés következtében durván közepelve mintegy 10 %-kal csökken a kötések fellazulása következtében, a 0-0 sáv frekvenciája nem a tiszta elektrongerjesztési energiának felel meg, hanem annál a normálrezgések zéruspontenergia-csökkenésének felével kisebb, a harmonikus rezgésekre vonatkozó

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_1$$

összefüggés értelmében. Ha az új normálrezgések átlagos frekvenciáját 1000 cm^{-1} -nek vesszük, az átlagos csökkenés az elektrongerjesztésben 100 cm^{-1} , hat rezgés zéruspontenergia-csökkenése tehát kb. 300 cm^{-1} . Az így korrigált 0-0 frekvencia még mindig kb. 36650 cm^{-1} , tehát kisebb, mint akár a klór, akár a brómbenzol. Ebből arra következtethetünk, hogy alapelektronállapotban a konjugáció kisebb mértékű, mint pl. a bróm- vagy jódbenzolban. Monoszubsztituált benzoloknál a szábanforgó sávrendszer gerjesztési energiájának csökkenése u.i. azzal magyarázható, hogy a konjugáció nagyobb mértékben csökkenti a benzol B_{2u} termjének megfelelő energiáját, mint az A_{1g} alapállapotét (11). A gerjesztési energia csökkenését, ami a spektrum vörös felé tolódásában nyilvánul meg, okozhatja az, hogy a konjugáció aránylag kisebb mértékben befolyásolja az alapterm értékét vagy pedig nagyobb mértékben csökkenti a gerjesztett állapot energiáját. A fenilazid esetében az előbbi kell inkább feltételeznünk a két sávrendszer egymás melletti megjelenése következtében, és annak az alapján, hogy az azidrezgések átmenetei nem fordulnak elő nagyobb intenzitással a gyűrű elektronsávrendszerében és viszont.

A gyűrű elektronsávrendszerében legnagyobb intenzitással a 2. rezgés átmenete fordul elő, 932 cm^{-1} sávközzel. Ez a rezgés, mely a benzol spektrumában a legintenzívebb szériát hozza létre, a fluorbenzol spektrumában 915, a klór és brómbenzol spektrumában 931 cm^{-1} sávközzel jelenik meg. A másik rezgés, mely még megtalálható 0-2 átmenetben, a 6. sorszámú, mely a benzolban b_{1u} szimmetriájú lévén, az ultraibolya spektrumban nem jelenik meg, de már a halogénbenzoloknál ahol - a szimmetriaelemek csökkenése következtében - a_1 szimmetriájúvá válik, intenzív szériákat eredményez. A sávrendszerben ezenkívül a 3., 10., 11a. és 13a. rezgések átmenetei fordulnak elő. A 11a. kivételével valamennyien sikrezgések (1. ábra). Habár a fenilazid a C_8 pontcsoportot képviseli, megállapítható, hogy a sikrezgések közül nagyobb intenzitással azok szerepelnek, melyek az egy fokkal magasabb szimmetriájú pontcsoportban, a monohalogénbenzoloknak megfelelő C_{2v} szimmetriaosztályban a_1 , tehát a maximális szimmetriával rendelkeznek (2., 6., 13a.). Ez is a konjugáció gyengességének következménye, amennyiben az azidgyök aszimmetriája nem befolyásolja a gyűrű elektronrendszerének szimmetriáját.

Az aránylag éles sávoktól eltekintve, a spektrum igen diffúz és kb. 38000 cm^{-1} -től kezdve folytonossá válik. Ennek oka valószínűleg a szubsztituens terjedelmes volta, tekintettel arra, hogy már a jódbenzol spektruma is annyira diffúz, hogy részletes elemzésre nem alkalmas (10). A látszólagos sávszegénységet is a spektrum diffúz jellegével magyarázhatjuk, amelynek egyik következménye, hogy az ultraibolya gözspektrumokra jellemző ún. csatlós sávok közül is csak

néhány sávnál jelentkezik egy-egy, 63 cm^{-1} sávközzel. Ez nyilván a benzolszármazékok spektrumából megszokott 20b. rezgés 1-1 átmenetének felel meg. Ez a legkisebb frekvenciájú rezgés, úgyhogy kis vibrációs energiája folytán már szoba-

4. táblázat

Megnevezés	Alapnivó frekvencia gerjesztett elektronnivón	
2.	$(1005)\text{ cm}^{-1}$	932 cm^{-1}
6.	(808)	784
9.	(1337)	1215
10.	297	?
11a.	(818)	699
13a.	(1488)	1271
16b.	(1597)	1437 (azidsáv-rendszerben)
azid 1.	(2114)	?
azid 2.	(1294)	1273
azid 3.	(897)	852

hőmérsékleten is nagyobb valószínűséggel gerjesztődik. A 10. normálrezgés szintén kis frekvenciájú (alapállapotban 297 cm^{-1}), úgyhogy a mért kis intenzitású sáv feltételezhetően az 1-0 átmenetnek felel meg. A 0-1 átmenet egybeesik a másik sávrendszer egy igen diffúz sávjával, úgyhogy valószínűleg emiatt nem található.

Az azidgyök sávrendszerének 0-0 sávja 35340 cm^{-1} -nél található. Hüllámhosszban 2830 Å , amit ha összevetünk Sejnker (2) által talált és az azidokra jellemző 2850 Å -ös értékkel, ismét megállapíthatjuk, hogy a konjugáció a gyűrű és az azidgyök között meglehetősen gyenge, hiszen az azid-sávrendszer helye úgyszólván semmit sem változott. Az azidgyök belső rotációja vagy legalábbis kisfrekvenciájú torziós rezgései következtében a sávrendszer mindegyik sávja rendkívül diffúz, ami azzal magyarázható, hogy az elektrongerjesztési energia függ a CN_3 csoport síkja és a gyűrű által bezárt szögtől, illetve a C-N kötés rendjétől (feltehető ugyanis, hogy a konjugáció mértéke követi az azidgyök belső forgását ill. torziós lengését, és legnagyobb a teljes sikkonfigurációban)*. Ennek értelmében a 0-0 sáv konturja megadja a gerjesztési energiaeloszlás görbét az azidgyök különböző helyzetei szerint. A sávrendszerben a 0-0 sávon kívül összesen négy sávot találtunk és ebből hármat tudunk értelmezni. A negyedik lehet valamely kisfrekvenciájú rezgés 1-1 vagy 1-0 átmenete. A három értelmezett sáv közül kettőt azidrezgés 0-1 átmenetének minősítettünk, egyet azonban, 36777 cm^{-1} -nél egy gyűrűrezgés 0-1 átmenetének. Feltételezésünket indokolja, hogy ebben a rezgésben az 1-es szénatom nagy amplitúdóval rezeg a gyűrű érintője irányában (1. ábra, 6b) tehát feltételezhető, hogy ennek a rezgésnek a kombinációja az azidgyök elektrongerjesztésével aránylag nagyobb átmeneti való-

* A kismértékű konjugáció abban is megnyilvánul, hogy az azidgyök torziós lengése ellenére a gyűrű sávrendszerében a sávok aránylag élesek, azaz alig befolyásolja az azidgyök pillanatnyi állása a gyűrű elektrongerjesztési energiáját.

szinüséggel rendelkezik. A 2114 alapfrekvenciájú rezgés 0-1 átmenetét nem sikerült megtalálni, mivel egybeesik a gyűrű sávrendszerében az intenzív sávoknak azzal a csoportjával, mely az ultraibolya spektrumban legaktívabb rezgések 0-1 átmenetét tartalmazza.

Összefoglalva: a fenilazid infravörös spektruma, a megjelenő azidrezgésektől eltekintve, hasonló a monohalogénbenzolok infravörös spektrumához és ennek alapján sikerült a sávok túlnyomó részét értelmezni, illetve az egyes rezgéseket visszavezetni a benzol megfelelő normálrezgéseire. Az ultraibolya spektrum két sávrendszerből áll, melyek közül az egyik az azidgyök, a másik a gyűrű elektrongerjesztésének felel meg. A két sávrendszer független megjelenésből, a sávrendszernek a vibrációs átmenetek tekintetében "homogén" voltából, valamint abból, hogy a gyűrű sávrendszerében levő sávok a másik sávrendszer diffúz volta ellenére is élesek maradnak, arra következtethetünk, hogy a konjugáció az azidgyök és a gyűrű között meglehetősen kismértékű.

Köszönetet mondunk a tiszta preparátum elkészítéséért a Reakciómechanizmus csoport vezetőjének, dr. Messmer Andrásnak, valamint az ultraibolya spektrum elkészítéséért a Műegyetem Fizikai Kémia tanszékén működő Bereczkey Emilné laboránsnak.

Irodalom

1. V.Henri: Intern.Critic. Tables 5, 359 (1929)
2. J.N.Sejner: Doklady Akad. Nauk SzSszSR, 77, 1043 (1951)
3. J.N.Sejner-J.K.Szürkin: Izvesztyija Akad. Nauk SzSszSR. 14, 478 (1950)
4. J.H.Bayer: J.Am.Chem.Soc 77, 951 (1955)
5. E.Lieber-D.R.Levering-L.J.Patterson: J.Anal.Chem.23, 1594 (1951)
6. E.Lieber-C.N.Ramachandra Rao-T.S.Chao-C.W.W.Hoffman: ibid, 27, 916 (1957)
7. G.Herzberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (1949)
Van Nostrand New York
8. D.H.Whiffen: J.Chem.Soc. 1350 (1956)
9. Varsányi Gy.: Acta Chim.Hung. sajtó alatt
10. Varsányi Gy.: Kandidátusi disszertáció (1954)
11. K.Herzfeld: Chem.Rev. 223 (1947).

Érkezett: 1957. december 21-én.

INFRAVÖRÖS SPEKTROGRÁFFAL VÉGZETT SZERKEZETKUTATÁSI
VIZSGÁLATOK

Dr. Varsányi György, Holly Sándor, Szathmáry József

Az infravörös spektrográf megérkezése óta számos kutatóintézet és ipari intézmény fordult hozzánk bonyolult szerves vegyületek azonosítása, szerkezeti problémák megoldása céljából. A végzett munkák közül a jelentősebbeket az alábbiakban foglaljuk össze.

A Kőbányai Gyógyszergyár előállított két izomer alkaloidát hazai növényekből, melyeket a kémiai, valamint farmakológiai kísérletek alapján a Vinca minor nevű növény alkaloidaival: a vincaminnal és az izovincaminnal azonosítottak. A kérdés végleges eldöntése és az egyelőre ismeretlen szerkezet felderítése céljából felvettük a vegyületek infravörös spektrumát. Az azonosítás kétséget kizáróan helyesnek bizonyult, a szerkezetvizsgálat még folyik.

Az izovincamin spektrumának felvételekor még nem állt rendelkezésünkre Nujol, így azt CHCl_3 -ban oldottuk, ami azzal a hátránnyal járt, hogy a CHCl_3 nagy abszorpciója miatt a $13\text{--}15\mu$ közti terület kiértékelhetetlen volt. Megtaláltuk a Pailer és Belohlav (1) szerint izovincaminra jellemző $12,13\mu$ -os sávot $12,19\mu$ -nál. A $9,32\mu$ -nál jelentkező sáv a C-O-C (éter)-kötés jellemzője, meg- egyezésben Scheindlin és Rubin (2) valamint Schlittler és Furlenmeier (3) értel- mezésével. $7,95\mu$ -nál (2) szerint a $\equiv\text{C}-\text{OCH}_3$ kötés jelentkezik, ami lehet azonban



epoxid csoport is. Az $5,75$ (ill. $5,80$) μ -nál jelentkező sáv kétséget ki- záróan észterkötés (1,2,3). A $10,76\mu$ -nál jelentkező közepes erősségű sáv 1,2 diszubsztituált benzolra utal, ami nagyon valószínűsíti a (2)-ben feltételezett indolmagos szerkezetet (ez a feltevés egyébként az u.v. spektrummal is kompati- bilis).

A vincamin spektrumát már Nujolban vettük fel és megtaláltuk az (1) szerint vincaminra jellemző $14,64\mu$ -nál jelentkező sávot. A $9,33\mu$ -os sáv C-O-C

kötést, a $7,99\mu$ -os $\equiv\text{C}-\text{OCH}_3$ (vagy $\begin{array}{c} =\text{C} \\ | \\ =\text{C} \end{array} \text{O}$) kötést, az $5,79\mu$ -os pedig észter-

kötést jelez, mely lehet lakton vagy laktám is.

A további szerkezetvizsgálat céljából felvettük egy, az alkaloida sa- vas hidrolizálásával nyert hidrolizátum spektrumát is, amelyben jelentős sáve- tolódások tapasztalhatók. A $5,75\mu$ -ról $6,05\mu$ -ra tolódott sáv arra enged követ- keztetni, hogy a hidrolízis során talán savamid képződik. A pontosabb értelmezé- sek érdekében azonban szükség van a rövidebb hullámú ($2\text{--}5\mu$) spektrumtartományra, valamint az eddigieknél több kémiai tapasztalatra, ill. adatra. Ez a kooperációs munka folyik jelenleg.

A Chinoin Gyógyszerárúgyár, ill. Földi Zoltán akadémikus kérte fel a

spektroszkópiai osztályt egy belső hidrogénhid (kelát) kimutatására. Sztereoekémiai megfontolások és kémiai reakciók alapján feltételezték ugyanis (4), hogy az epichinidin éppen egy ilyen belső hidban különbözik sztereoizomér párjától, a chinidintől. Az anyagok spektrumát Nujolban diszpergálva vettük fel. A chinidinben jelenlevő OH-csoport 3585 cm^{-1} -es sávja az epichinidinben erősen eltolódva 3405 cm^{-1} -nél jelentkezett, ami kétséget kizáróan az -OH - -N hid kialakulását jelzi.

Ugyancsak a Chincin gyár fordult hozzánk egy azonosítási problémával. A gyár u. i. D_3 -vitamin előállításával foglalkozott, azonban a feltevésük szerint keletkezett vitamint az anyalugból semmilyen módon nem tudták kikristályosítani, olyannyira, hogy kétséggé vált, hogy egyáltalán van-e az oldatban D_3 -vitamin. A kérdés eldöntése céljából felvettük a vitamintartalmú oldat, egy Merck-féle D_3 -vitamin, valamint ugyanezen készítmény 3,5-dinitrobenzoát és a feltételezett vitamin 3,5-dinitrobenzoát származékának infravörös spektrumát (az utóbbi származékok a gyártás során mint közti termékek jelentkeznek). A spektrumok tökéletes egyezéséből csak valami ismeretlen kis mennyiségű szennyezésre gyanakodhattunk, amely a kristályosodást gátolja. A szennyezés eltávolítása kromatográfia segítségével azóta sikerült és a gyártás ma már akadálytalanul folyik.

Ugyancsak szerkezetkutatási problémával fordult hozzánk a Gyógyszerkutató Intézet és a Hajdusági Gyógyszergyár. Egy gomba által termelt, flavofunginnak nevezett, eddig ismeretlen vegyületről kellett megállapítanunk, hogy milyen típusú. Az összegképlet $C_{28}H_{48}O_{12}$. Az infravörös és ultraibolya szinképek, valamint a Gyógyszergyár által közölt reakciók alapján a következőket állapítottuk meg:

3270 cm^{-1} H-hidkötésben levő alkoholos vagy karboxilos - OH; 2880 cm^{-1} C-H kötés; 2667 cm^{-1} aldehyd csoport vagy β -diketon enol-formában; 2334 cm^{-1} kevésbé valószínűen -C \equiv C-kötés, inkább két rezgés kombinációja; 1684 cm^{-1} karboxilcsoport, vagy konjugált aldehyd; 1641 cm^{-1} β -diketon enolalakban; 1421 cm^{-1} C-H, ill. O-H kötés deformációs rezgése vagy karboxil-csoport; 1122 cm^{-1} szekunder alkohol vagy C-O ill. C-C kötés vegyértékrezgése; 1008 és 904 cm^{-1} alifás éterkötés; végül 712 cm^{-1} alkoholos OH. A tapasztalatokat egybevetve a flavofungin valószínűen egy polién típusú alifás vegyület konjugált aldehyd ill. ketoncsoportokkal.

A fentemlítetteken kívül jelenleg még a következő vizsgálatok folynak.

A Kőbányai Gyógyszergyár részére reserpinalkaloidával kapcsolatos szerkezeti problémák felderítése. A Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke részére kotarnin és szangvinarin-bázisok vizsgálata. A TBC Kutató Intézet részére baktériumtörzsek bizonyos gyógyszerekkel szemben tanúsított rezisztenciájának és a baktériumok infravörös spektrumának összefüggése, ill. az esetleges összefüggések diagnosztikai hasznosítása.

Irodalom

1. M. Pailer, L. Belohlav: Monatshefte für Chemie. (1954) 1055-1059
2. S. Scheindlin, N. Rubin: J. Amer. Pharm. Assoc. Sc. Ed. (1955) p. 330-332
3. E. Schlittler, A. Furlenmeier: Helv. Chim. A. (1953) 2017-2020
4. Z. Földi: Chemistry and Industry (1957) p. 465-466.

Érkezett: 1957. december 21-én.

